

ÉTUDE

*de quelques équilibres de déshydrogénation
d'alcools saturés et non saturés*

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur

par

SIMON-PIERRE JACOT

Ingénieur chimiste diplômé E. P. F.

IMPRIMERIE GANGUIN & LAUBSCHER S.A., MONTREUX

1948



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550816_0077

ÉTUDE

*de quelques équilibres de déshydrogénation
d'alcools saturés et non saturés*

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport de Messieurs les professeurs A. Perret,
Ch. G. Boissonnas et J. Rossel, autorise l'impression de
la présente thèse, intitulée : « *Etude de quelques équilibres
de déshydrogénation d'alcools saturés et non saturés* »,
sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont
contenues.

Neuchâtel, le 2 décembre 1947.

Le Doyen :
H. Mügeli.

ÉTUDE

*de quelques équilibres de déshydrogénation
d'alcools saturés et non saturés*

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
pour obtenir le grade de docteur

par

SIMON-PIERRE JACOT

Ingénieur chimiste diplômé E. P. F.

Cette étude a été effectuée de novembre 1945 à juillet 1947 au laboratoire de chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le Professeur A. Perret.

Que Monsieur le Professeur A. Perret veuille trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'intérêt et la bienveillance qu'il nous a toujours témoignés au cours de nos travaux.



TABLE DES MATIÈRES

A mes parents, à ma femme

TABLE DES MATIÈRES

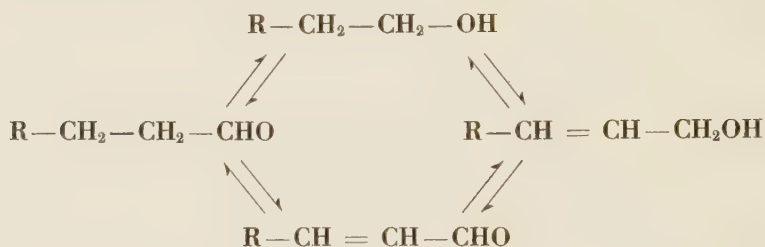
PREMIÈRE PARTIE

	page
Introduction	11
Chap. I. <i>Déshydrogénation catalytique des alcools alipha-</i> <i>tiques</i>	13
Bibliographie	27
Partie expérimentale	31
a) Alcools primaires saturés à chaîne droite .	36
b) Alcools primaires saturés à chaîne ramifiée	49
c) Alcools primaires non saturés	53
d) Alcools secondaires	57
Préparation des alcools à chaîne ramifiée et des alcools non saturés	61
Chap. II. <i>Comportement des aldéhydes purs vis-à-vis des</i> <i>catalyseurs de déshydrogénation</i>	67
Méthodes d'analyse	71

DEUXIÈME PARTIE

Chap. III. <i>Hydrogénation sélective d'aldéhydes non saturés</i> <i>en alcools correspondants</i>	75
Index bibliographique	83

été d'envisager l'action réciproque du groupe fonctionnel et de la liaison 2-3, dans le cadre du cycle général :



Celle de ces réactions qui éveille immédiatement l'intérêt parce qu'elle est susceptible d'offrir de nouvelles possibilités à la chimie technique, est l'hydrogénation d'aldéhydes non saturés en alcools non saturés. Elle fera l'objet de la deuxième partie de ce travail.

Encore très peu étudiée et surtout étant en liaison très intime avec les autres possibilités réactionnelles, elle ne peut être envisagée pour elle-même, aussi est-ce à l'étude des rapports de ces réactions entre elles que notre travail a été consacré.

CHAPITRE I

Déshydrogénation catalytique des alcools aliphatiques

Une première esquisse de l'évolution de cette réaction nous permettra de faire le point sur l'état des connaissances actuelles, l'étude détaillée des apports successifs étant réservée à la partie bibliographique de ce travail.

Ipatiew a, le premier, étudié la déshydrogénation catalytique des alcools en aldéhydes, mais il faut aller jusqu'à *Sabatier et Senderens* pour sortir du domaine qualitatif pur, quoique leur intérêt ait porté surtout sur la scission des alcools en oxyde de carbone, hydrocarbure et hydrogène.

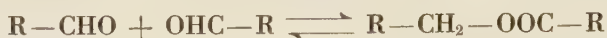
La première étape de l'évolution de cette réaction de déshydrogénation a été la recherche de catalyseurs. Parmi les métaux entrant en ligne de compte, le cuivre a déjà été reconnu par *Sabatier et Senderens* comme le plus apte à déshydrogéner les alcools.

Le nickel, le platine, le fer, le cobalt ont aussi été utilisés par ces auteurs. Leur défaut réside dans le fait qu'ils favorisent surtout la réaction de scission des alcools (nickel et platine) ou qu'ils exigent des températures de réaction plus élevée (fer et cobalt).

Sabatier et Senderens insistent surtout, dans leurs travaux, sur cet effet destructeur, sans donner les valeurs numériques du rendement en aldéhydes. Toute la littérature chimique consultée est d'ailleurs pauvre de données quantitatives ou présente des divergences appréciables.

Le cuivre étant indiscutablement reconnu comme catalyseur de base, l'attention s'est portée, poussée par l'espoir d'améliorer le rendement en aldéhydes, sur la préparation du catalyseur et sur l'étude de l'influence d'adjuvants salins et métalliques.

Une conséquence de ces recherches a été le déplacement de l'intérêt vers une réaction d'accompagnement, la production d'ester selon le schéma :



L'éthanal s'est avéré particulièrement enclin à donner lieu à cette réaction de dismutation.

Si l'influence des catalyseurs a été très étudiée, l'influence de la structure des alcools de départ l'a été beaucoup moins (exception faite de la différence capitale entre groupements fonctionnels primaire, secondaire et tertiaire). Il ne peut être cité à ce sujet qu'un récent travail de *Dunbar et Arnold* dont il sera fait mention détaillée plus loin.

Enfin, si de nombreux travaux ont été publiés sur la déshydrogénation des alcools par catalyse, *Rideal* est, à notre connaissance, le seul auteur qui ait envisagé cette réaction sous l'angle de l'équilibre thermodynamique entre aldéhyde et alcool. Son intérêt s'est porté sur l'éthanol et l'isopropanol.

La méthode qu'il a choisie pour effectuer la déshydrogénation de l'éthanol sur cuivre est la méthode statique, qui consiste à laisser réagir l'alcool sur le catalyseur en vase clos, en tenant compte de tous les facteurs donnant un sens à ce mode opératoire.

Les pressions d'équilibre ont fourni la base du calcul du $\log K_p$ et du degré de dissociation par les méthodes classiques, sans analyse des produits présents à l'équilibre.

Voici les valeurs obtenues par *Rideal*¹ :

t°C	T°K	F	$\log K_p$ ²	α ³	α %
150	423	5500	— 2,8	0,039	3,9
175	448	4770	— 2,3	0,067	6,7
200	473	4215	— 1,9	0,106	10,6
225	498	3080	— 1,4	0,195	19,5
250	523	1545	— 0,6	0,380	38,0
275	548	105	— 0,05	0,602	60,2

¹ *Proc. A* 99 153 (21).

² $K_p = P_{\text{ald.}} \cdot P_{\text{H}_2} / P_{\text{alc.}} = P \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$

³ α = fraction de mole d'éthanol déshydrogéné.

Il est aisé de s'assurer si ces valeurs représentent fidèlement la réalité. Pour cela il suffit d'appliquer la formule de l'isochore de *van't Hoff*, en particulier sous la forme qui résulte de l'introduction dans l'équation, de l'énergie libre en lieu et place du $\log K_p$ ¹ :

$$\frac{\Delta F''}{T''} - \frac{\Delta F''}{T'} = H \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right)$$

L'application systématique de cette formule aux intervalles de température correspondant aux mesures de *Rideal* donne les chiffres suivants :

t°C	T°K	F	H	
150	423	5500	18080	Valeur théorique de la chaleur de déshydrogénation préconisée par <i>Rideal</i> : H = 10700 cal/mole. Elle a été déduite des moyennes des chaleurs de combustion connues à cette date (1921).
175	448	4770	14600	
200	473	4215	27200	
225	498	3080	32300	
250	523	1545	30700	
275	548	105		

La chaleur de réaction (H) varie de telle façon qu'il n'est pas possible d'envisager que la réaction de déshydrogénation soit seule génératrice des variations de pression ayant servi de base aux calculs de *Rideal*.

La différence entre les valeurs des pressions d'équilibre, à température montante, et celles observées à température descendante, pour une même température, a déjà engagé *Rideal* à penser que d'autres réactions s'accomplissent en même temps que la déshydrogénation.

C'est le défaut de la méthode statique de ne pas permettre commodément l'étude des équilibres de ce type.

Il importe donc de parvenir à la connaissance des conditions d'équilibre de cette réaction par la voie thermodynamique, et d'en comparer les résultats avec ceux qui ont été obtenus par *Rideal*.

S'il n'était guère possible jusqu'à ces dernières années de connaître l'énergie libre de la réaction de déshydrogénation, faute de données thermodynamiques indispensables, ce n'est plus le cas

¹ Voir *Berthoud*, Précis de chimie physique, p. 83, Gauthier-Villars, Paris, 1939.

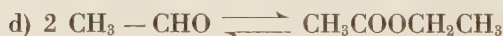
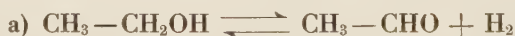
à l'heure actuelle. Des travaux américains, en première ligne ceux de *Parks et Huffman*, ont comblé cette lacune.

Ceci est vrai tout au moins pour le cas de l'éthanol, où les valeurs numériques fournies par ces auteurs ont quelque chance d'assurer une précision suffisante au calcul thermodynamique. On ne peut malheureusement pas encore en dire autant en ce qui concerne les alcools homologues où il faut, soit se contenter d'une appréciation d'ordre de grandeur, soit renoncer même à toute tentative de calcul, si l'on veut ne pas être réduit à employer l'équation de *Nernst* exprimant le $\log K_p$ en fonction de la chaleur de réaction et de constantes chimiques empiriques. Il est même impossible, dans la plupart des cas, de trouver une valeur correcte de la chaleur de réaction !

A. Déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde

Pour être complet, le calcul devra s'étendre non seulement à la déshydrogénation proprement dite, mais encore aux trois réactions d'accompagnement, la scission de l'alcool en oxyde de carbone, méthane et hydrogène, la dismutation de l'aldéhyde et la déshydratation de l'alcool.

En effet, avant d'étudier leur interaction expérimentale, le premier pas qu'il importe de faire est de fixer par le moyen de la thermodynamique la possibilité d'accomplissement de ces 4 réactions dans le domaine de température qui fera l'objet de nos recherches :



a) Réaction de déshydrogénation proprement dite.

Les chaleurs et les énergies libres de formation des corps à prendre en considération sont tirées des travaux de *Parks et Huffman*¹ ; les autres données numériques (chaleurs spécifiques

¹ J. phys. chem. 45 1179 (41).

et de vaporisation) sont empruntées aux tables de *Landolt-Börnstein*¹. Ceci sauf mention spéciale.

Lorsque les entropies des composants n'étaient pas fournies directement par les tables, elles ont été calculées par l'intermédiaire des entropies de réaction de formation.

Ainsi pour la réaction de déshydrogénation proprement dite, l'entropie de l'alcool liquide et de l'hydrogène sont fournies par *Landolt*², celle de l'aldéhyde est calculée au moyen de l'énergie libre de formation assignée à l'éthanal par *Parks et Huffmann* : — 32000 cal/mole (à 25° C, état vapeur).

Pour cette dernière valeur, *West et Montonna* admettent une indétermination de + 2000 cal, qui se répercute sur la valeur de l'entropie de réaction de façon très sensible, ainsi qu'en témoigne le tableau suivant :

Aldéhyde	Aldéhyde	Reaction ³
F ^{298°} vap.	S ^{298°} vap.	S ^{350,6°} vap.
— 34000	55,0	20,7
— 32000	49,2	14,0
— 30000	42,5	7,3

Le calcul de la réaction a été effectué dans les conditions (350,6° K — point d'ébullition de l'alcool — état vapeur) afin

¹ La localisation des valeurs extraites de *Landolt* sera donnée en bas de page, en lieu et place.

Ethanol et éthanal : Hw. II 1274, Eg. II b 1489, Eg. III c 2233, 2290.

² Eg. II b 1250, III c 2334.

La valeur de l'entropie de l'alcool vapeur à 350,6° K donnée par *Landolt* est de 69,8 U.E., elle est confirmée par un récent travail de *Zeise* (Ztsch. Elektrochem. 45 456 (39) qui la calcule à différentes températures à partir des distances internucléaires et des fréquences de vibration de la molécule : à 400° K 72,2 U.E. 600° K 81,6 U.E.

Par interpolation graphique, on obtient à 350,6° K une valeur d'entropie de 69,9.

³ $S_{\text{réact.}} = S_{\text{ald.}} + S_{\text{H}_2} - S_{\text{alc.}}$ (état vapeur, 350,6° K).

d'avoir tous les composants de la réaction à l'état gazeux, à une température proche du domaine de température envisagé¹.

Dès lors les variations de la chaleur de réaction et de l'entropie de réaction avec la température peuvent être négligées, leur influence ne dépassant pas les limites d'erreur admises (cf. énergie libre de formation de l'acétaldéhyde : — 32000 + 2000 cal !), et surtout parce que les entropies vont suivre un cours parallèle pour chacun des composants de la réaction, et se compenser à peu de chose près.

Ainsi, seul le facteur T déterminera la variation de l'énergie libre de réaction.

L'application à l'éthanal de la règle de Kelley² nous incite aussi à choisir la valeur de 55,9 pour l'entropie de l'éthanal, car elle livre elle-même une valeur de 57,1 (à 298° K, état vapeur).³

La chaleur de déshydrogénation est de — 12800 cal/mole, à 350,6° K. La base du calcul de cette valeur repose sur les chaleurs de formation empruntées à *Parks et Huffman. West et Montonna* donnent, en 1941, ces valeurs comme les plus vraisemblables.

L'énergie libre de réaction, calculée selon l'équation $F = H - T \cdot S$, et le degré de dissociation sont alors les suivants, pour une pression de 1 atm. :

t°C	T°K	S _{réact.} = 14,0			S _{réact.} = 20,7			Rideal
		F	log Kp	α	F	log Kp	α	α
150	423	6850	— 3,5	0,015	4050	— 2,1	0,09	0,039
175	448	6500	— 3,2	0,025	3500	— 1,7	0,14	0,067
200	473	6200	— 2,9	0,03	3000	— 1,4	0,20	0,106
225	498	5800	— 2,6	0,05	2500	— 1,1	0,27	0,195
250	523	5450	— 2,3	0,075	2000	— 0,8	0,35	0,38
275	548	5100	— 2,0	0,1	1450	— 0,6	0,45	0,602

¹ Pour estimer la variation de l'entropie de l'aldéhyde à l'état vapeur entre 298 et 350,6° K, nous avons usé de l'approximation $S_{350,6} - S_{298 \text{ vap.}} \cong \frac{\Delta T \cdot C_p}{350,6} = 2,4$.

² *Franke, Biochem. Ztsch.* 258 280 (33).

³ $(57,1 = S_{298}^{\text{liq.}} + S_{\text{vaporisation}})$.

Si l'on choisit la valeur de 20,7 pour l'entropie de réaction (correspondant à une valeur de — 34000 cal pour l'énergie libre de formation de l'aldéhyde), l'ordre de grandeur est conforme à ce que l'on pouvait attendre après le travail de *Rideal*.

Il y a donc là une raison de croire que la valeur de l'énergie libre de l'acétaldéhyde se rapproche davantage de — 34000 que de — 32000, en plus de celle, citée plus haut, découlant de l'application de la règle de *Kelley*.

En comparant ces valeurs aux degrés de dissociation obtenus par *Rideal*, il appert que l'équilibre n'était pas atteint par cet auteur jusqu'à 225° C.

Au delà de cette température, les valeurs de α sont trop grandes, par suite de la participation de l'alcool ou de l'aldéhyde aux réactions d'accompagnement.

b) Réaction de scission de l'éthanol en méthane, oxyde de carbone et hydrogène.



Le calcul de l'énergie libre de cette réaction pourrait être opéré avec une grande précision, car la valeur de l'entropie de chaque composant en fonction de la température est connue¹.

Nous nous contenterons cependant de calculer l'énergie libre de réaction à 350,6° K (point d'ébullition de l'alcool), à l'état vapeur, et de ne faire varier que le facteur température dans le domaine de température envisagé. Le choix de cette température est motivé par le désir d'avoir tous les composants dans le même état.

Les valeurs numériques, puisées aux sources déjà citées — voir encore² — assignent à la chaleur de réaction une valeur de

¹ Entropie de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène : *Landolt-Bærnstein*, Tabellen, Eg. III c 2334,

entropie du méthane : *Doczekal*, Verlag Springer Wien 1935,

entropie de l'éthanol : *Zeise* loc. cit.

² Chaleurs spécifiques : *Landolt*, Eg. II b 1218.

12150 cal/mole (à 350,6° K, état vapeur). Dans les mêmes conditions l'entropie de réaction est la suivante :

$$S_{\text{CH}_4} + S_{\text{CO}} + S_{\text{H}_2} - S_{\text{éthanol}} = S_{\text{réaction}}$$

$$44,9 + 48,5 + 32,2 - 69,8 = 55,8 \text{ U. E.}$$

Nous obtenons alors, à la pression de 1 atm., le tableau de valeurs ci-dessous :

t°C	T°K	F = H — TS	log Kp ¹	α % ²
77,6	350,6	— 7400	4,6	> 99,9
150	423	— 11500	5,9	
200	473	— 14250	6,6	
250	523	— 17050	7,2	

Ces résultats paraissent a priori surprenants, parce qu'ils ne correspondent pas au comportement banal de l'éthanol.

La valeur de l'énergie libre montre en effet que cette réaction présente une grande vraisemblance d'accomplissement déjà à la température ordinaire, bien qu'il s'agisse d'une réaction endothermique.

On peut voir ici un exemple de l'influence exercée par le produit T. S, chez les réactions génératrices de plusieurs molécules de produits gazeux, sur la valeur de F.

Si cette haute vraisemblance n'est pas confirmée par la réalité, c'est en vertu de l'intervention prédominante d'un autre facteur, la cinétique chimique : la difficulté cinétique que rencontre la scission d'une molécule en trois fragments (de même que la synthèse d'une molécule à partir de trois autres) entre en ligne de compte. C'est la faible probabilité des collisions d'ordre élevé qui assure la stabilité de l'éthanol à l'usage courant.

Le rôle capital du catalyseur est ainsi nettement mis en évidence, puisque c'est de lui que dépend la production d'un nombre

¹ $Kp = P^2 \cdot \frac{\alpha^3}{(1 + 2\alpha)^2} \cdot \frac{1}{(1 - \alpha)}$

² α = fraction de mole d'éthanol scindée.

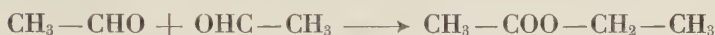
suffisant de ces collisions d'ordre élevé assurant une vitesse appréciable à ce type d'évolution de l'éthanol, qui devrait être spontané à température ordinaire déjà, mais ne se produit pas !

Sabatier et Senderens ont montré qu'il faut effectivement compter avec cette réaction de scission de l'alcool. A 400° C, sur cuivre, ils décèlent pour l'éthanol une proportion d'oxyde de carbone, exprimée par le rapport CO/aldéhyde, de 1/6.

Sur nickel — sur platine aussi — la réaction est d'un tout autre ordre de grandeur : à 180° C déjà, le rapport en question atteint 1/3. L'influence du catalyseur est ainsi nettement démontrée.

Par contre, dans nos recherches, lorsque nous avons opéré sur cuivre, cette réaction ne s'est pas manifestée de façon appréciable dans le domaine de température envisagé (250 à 350° C).

c) Formation d'ester par dismutation de l'éthanal.



La chaleur dégagée par cette réaction exothermique a la valeur de — 13580 cal/mole à l'état standard¹.

L'énergie libre de formation de l'ester à l'état standard donnée par *Parks et Huffman* est de — 77600 cal, avec une indétermination de ± 2000 cal.

L'énergie libre de formation de l'aldéhyde dans les mêmes conditions est obtenue à partir de la chaleur de formation et de l'entropie de formation calculée selon *Kelley* (pour l'état liquide).

Nous estimons l'indétermination de cette valeur à ± 2000 cal aussi, puisque celle de *Parks et Huffman* pour l'état gazeux présente la même indétermination.

L'énergie libre de réaction à l'état standard sera la suivante :

$$\begin{aligned} F_{\text{ester}} - 2.F_{\text{aldéhyde}} &= F_{\text{réaction}} \\ (-77600 \pm 2000) + (68300 \pm 2000) &= -9300 \pm 4000 \text{ cal/mole.} \end{aligned}$$

¹ Sources citées plus haut ; de plus il a été fait emploi de la chaleur de vaporisation de l'aldéhyde (*Landolt* Eg. Ia 805) pour obtenir sa chaleur de formation à l'état liquide.

D'où nous tirons l'entropie de réaction, $S = -14,4 \pm 13,4$ U. E. à l'état standard.

Ainsi nous aurons à la température ordinaire, compte tenu de l'indétermination de $F_{\text{réaction}}$:

$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	F (état liquide) $F = -13580 - TS.$	$\log K_p^1$	$\alpha \%$
25	298	— 5300	3,9	> 99,9
25	298	— 9300	6,9	> 99,9
25	298	— 13300	9,9	> 99,9

et, pour la valeur intermédiaire de F , à 275°C :

275	548	— 5700	2,3	99,7
-----	-----	--------	-----	------

Cette indétermination ne gêne donc en rien pour montrer la vraisemblance thermodynamique de l'accomplissement de la réaction de dismutation. Le tableau ci-dessus permet de voir, en effet, que le taux de réaction (fraction de mole d'ester formé) reste supérieur à 99,9 % à 298° déjà, quelle que soit la valeur choisie de l'énergie libre de réaction, dans les limites d'indétermination.

Ces résultats ne correspondent nullement au comportement de l'éthanal qui, par vieillissement, ne fait que se transformer en paraldéhyde, facilement rétrogradable en aldéhyde monomère.

Que cette éventualité (dépassant 99,9 %) devienne réalité ne dépend donc plus que du catalyseur, c'est-à-dire de la cinétique, dont le rôle fondamental dans l'ensemble de l'évolution du cycle éthanol-éthanal est ainsi encore souligné.

En effet, le brevet DRP. 733884 revendique un procédé de fabrication de l'acétate d'éthyle au moyen d'un catalyseur formé de chlorures d'aluminium et de zinc, d'alcool et d'aluminium métallique. Le rendement dépasse 98 % à 15°C !

Nous savons que ce procédé de fabrication est largement mis à profit en chimie industrielle.

$$^1 K_p = \frac{(2 - \alpha)}{P \cdot 4 (1 - \alpha)^2}$$

d) Déshydratation de l'éthanol.



Puises aux sources citées plus haut (voir encore ¹), les données numériques nécessaires au calcul de l'énergie libre de la réaction permettent de l'effectuer à 100° C (point d'ébullition de l'eau) à l'état vapeur, et d'avoir ainsi les composants dans le même état à une température voisine du domaine de température envisagé.

Cependant, la chaleur de formation de l'éthylène est actuellement encore sujette à caution. La plupart des valeurs datent du siècle passé et oscillent entre 7500 et 20600 cal !

Selon *Bichowsky et Rossini* ² les plus sûres sont les suivantes :

15700 cal/mole, valeur de <i>Berthelot</i>	(1881),
9600	<i>Thomsen</i> (1886),
15600	<i>Berthelot et Matignon</i> (1893),
15700	<i>Mixter</i> (1901).

En 1930, *Ulich* ³, adopte la valeur préconisée par ICT. et résultant des travaux de *Thomsen* : 9600 cal.

Pour *Swietoslawsky* ⁴ cette valeur est aussi la plus vraisemblable.

Parks et Huffman préconisent par contre une valeur de 11700 cal, mais *Ewell* ⁵ qui s'en sert pour calculer la chaleur de réaction de l'hydrogénation de l'éthylène en éthane, montre involontairement qu'elle est peu probable, car le résultat du calcul est assez éloigné de celui obtenu expérimentalement pour cette réaction par *von Wartenberg et Krause* ⁶.

¹ Chaleurs spécifiques et de vaporisation : *Landolt II* 1275, 1277, II b 1483, ICT. 5 135.

Entropie de l'eau : *Handbook of Chemistry and Physics*, Ohio, 13e éd. 1928.

² *Thermochemistry*, New-York 1936, p. 235.

³ *Chemische Thermodynamik*, Steinkopf Dresden-Leipzig 1930, p. 233.

⁴ *Thermochimie*, Alcan Paris 1933, p. 171.

⁵ *Ind. and Eng. Chem.* 1939 267.

⁶ *Ztsch. phys. Chem. A* 151 105 (30).

Enfin, c'est encore cette même valeur que l'on peut tirer des formules empiriques de *Berthoud*¹ et *Swietoslawsky* (loc. cit.) en faisant usage des incréments atomiques et de liaisons.

A cause de cette indétermination, nous effectuerons le calcul de la chaleur de réaction de déshydratation pour les deux valeurs de la chaleur de formation de l'éthylène (celle de *Mixter*, 15700, et celle de *Thomsen*, 9600), comme il n'existe pas de preuve évidente du bien-fondé de l'une ou de l'autre.

La chaleur de réaction s'élève alors à 8200 cal/mole (en admettant la valeur de *Thomsen*) ou à 14300 cal/mole (avec celle de *Mixter*), à l'état standard.

La valeur de l'entropie de l'éthylène (50,0 U. E. à 298° K) est déduite par *Ulich* (loc. cit.) des résultats obtenus pour les hydrocarbures de même type. Elle semble plus vraisemblable que celle découlant de la valeur d'énergie libre proposée par *Parks et Huffman* qui s'élèverait à 76,4 U. E. (298° K) !

L'entropie de réaction sera donc (à 373° K, vapeur) :

$$\begin{array}{rcccl} S_{\text{éthylène}} + S_{\text{eau}} - S_{\text{éthanol}} = S_{\text{réaction}} \\ 52,3 \quad \quad + 46,7 \quad - 71,0 \quad \quad = 28,0 \text{ U. E.} \end{array}$$

L'énergie libre de réaction varie alors de la façon suivante avec la température :

a) en faisant état de la valeur de *Mixter* pour la chaleur de formation de l'éthylène :

t°C	T°K	F = 14300 — TS	log Kp ²	α %
25	298	5950	— 4,4	0,01
150	423	2400	— 1,2	25
200	473	1000	— 0,5	48
250	523	— 350	— 0,1	75

¹ Précis de chimie physique, Gauthier-Villars, Paris, 1939, p. 110.

² $Kp = P \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$

b) en faisant état de la valeur de *Thomsen* :

$$F = 8200 - TS$$

25	298	— 150	0,1	75
100	373	— 2200	1,3	98
150	423	— 3700	1,9	> 99,9
200	473	— 5100	2,4	> 99,9

Quelle que soit la valeur adoptée pour la chaleur de formation de l'éthylène, la valeur de l'énergie libre de réaction montre que cette réaction de déshydratation est vraisemblable au voisinage de la température ordinaire déjà.

En effet, il est bien connu qu'elle a été largement utilisée à l'échelle industrielle en mettant à contribution des catalyseurs du type hydroxydes d'éléments métalliques de valence élevée.

Mais cette réaction demande, pour être accomplie expérimentalement à un taux satisfaisant, une température de 300 à 400° C. La réalité expérimentale semble ainsi donner raison à *Mixter*. Il est toutefois impossible d'affirmer quelque chose sur la base de cette apparence, puisque la cinétique peut modifier profondément l'image thermodynamique d'une réaction.

D'autre part, si, comme le montre la suite de ce travail, le cuivre ne catalyse pas cette réaction, il faut voir là une manifestation de l'importance du choix du catalyseur.

En résumé, ce groupe de réaction montre bien que la prise en considération des chaleurs de réaction ne donne aucun renseignement utilisable sur la localisation des intervalles de température où ces quatre réactions ont quelque chance de se produire.

On peut, tout au plus, en tirer la prévision confirmée par l'expérience que la réaction de dismutation, étant exothermique, pourra s'accomplir à température ordinaire déjà, et que les autres réactions nécessiteront une température plus élevée pour être observées.

Réunies sous forme de tableau, les caractéristiques thermodynamiques de ces réactions sont les suivantes :

	H _{réaction}	S _{réaction}	F ⁴²³ _{réaction}
Déshydrogénation	12800 (350,6°K)	20,7 ¹ (350,6°K)	4050
Scission	12150 (350,6°K)	55,8 (350,6°K)	11500
Dismutation	— 13580 (298,0°K)	— 14,4 ± 13,4 (298,0°K)	— 7500 ± 4000
Déshydratation	14300 (373,0°K)	28,0 (373,0°K)	2400
	ou 8200		ou — 3700

Quant aux valeurs des énergies libres de réaction, les prévisions que l'on peut tirer se vérifient dans deux cas : pour la réaction de dismutation où il y a coïncidence avec ce que fait espérer la prise en considération de la simple chaleur de réaction, et pour celle de déshydrogénation.

En particulier, les valeurs obtenues par *Rideal* pour la déshydrogénation de l'éthanol sur cuivre, et les nôtres, sont proches de ce que la thermodynamique fait prévoir.

Ce dernier tableau de valeurs numériques montre en outre que l'obstacle élevé par les facteurs déterminant la cinétique dans le cas de la réaction de déshydratation et surtout de celle de la scission de l'éthanol n'a pas encore été surmonté par la catalyse, puisque les « contacts » solides sur lesquels ces réactions se produisent n'agissent qu'à des températures de quelques centaines de degrés plus élevées que celle pour laquelle la thermodynamique indique un taux de transformation d'environ 100 %.

L'apport de la thermodynamique peut cependant être considéré comme étant d'un intérêt certain, malgré l'imprécision des données numériques servant au calcul des énergies libres de réaction.

Cette insuffisance de précision se rencontre aussi bien dans les valeurs des chaleurs de formation (très spécialement dans celle de l'éthylène) que dans les valeurs des entropies des molécules participant aux équilibres étudiés. Elle est surtout grave dans le cas de l'entropie de réaction de dismutation.

¹ Energie libre de formation de l'aldéhyde à 298° K : — 34000 cal. Le choix de cette valeur a été motivé plus haut.

Cependant une augmentation de la précision dans la connaissance de ces grandeurs ne changerait pas beaucoup le côté pratique du problème que nous nous proposons d'envisager, puisque chacune des possibilités de réaction que la thermodynamique fait pressentir, ne peut se réaliser à une vitesse mesurable qu'à condition d'opérer en présence d'un catalyseur approprié.

Il nous semble opportun de faire état ici d'une citation fort suggestive de *Wieland*¹ :

Parlant de « la migration anaérobie de l'hydrogène, possible à condition que le potentiel d'hydrogénation soit suffisant », il ajoute :

« Malheureusement, ou plutôt heureusement, les conditions s'avèrent insuffisantes pour formuler quelque chose de précis sur l'entrée en scène d'une telle réaction. Je dis heureusement parce que nous sommes redevables à cette imprécision, qui est une rébellion de la cinétique contre la dictature thermodynamique, non seulement de l'existence de notre propre corps, ou de celle d'innombrables autres substances intéressantes, et de la chimie organique presque toute entière, mais aussi d'une foule de problèmes importants et non encore résolus. »

Bibliographie

La littérature chimique foisonne d'exemples de déshydrogénation d'alcools sur cuivre. Les divergences qu'ils présentent ont très probablement une de leurs sources dans le mode de préparation du catalyseur.

Ainsi la température de précipitation de l'hydroxyde de cuivre, voire la nature du sel employé (86), (le nitrate serait préférable au sulfate), entrent en considération. *Fröhlich* assure avoir trouvé la température de précipitation la plus favorable à 22° C (52).

¹ Bull. 5/5 1236 (38).

De même, l'activité du cuivre décroît avec sa température de réduction (63).

Ceci vient du fait que deux facteurs principaux déterminent l'activité du catalyseur, selon *Palmer et Constable* (57) : la chaleur d'activation et la densité de répartition des centres actifs. Celle-ci dépend essentiellement de l'état de la surface du catalyseur, donc du mode de préparation.

Il est bien connu que le pouvoir catalytique du cuivre décroît très rapidement avec la durée de son emploi. L'interprétation du peu de stabilité de ce catalyseur a fait l'objet de nombreux travaux : l'oxyde de carbone engendré par scission de l'alcool, les aldéhydes et les alcools auraient chacun leur part à ce phénomène. (11, 57, 72.)

L'activité du cuivre revient totalement à sa valeur première par oxydation à l'air, suivie d'une réduction, ceci dans les mêmes conditions de température (45, 46, 48, 65).

Ceci s'explique par l'élimination par oxydation de toute trace de substances organiques provoquant l'encrassement du catalyseur, et surtout, par le fait que la différence de volume spécifique du cuivre et de son oxyde permet une forte augmentation de surface. *Palmer et Constable* (57) préconisent même plusieurs oxydations et réductions successives afin d'obtenir ensuite des taux de déshydrogénation reproductibles.

L'oxyde de cuivre, fondu ou mélangé à du verre soluble, concassé et réduit, présenterait la plus grande stabilité parmi les catalyseurs au cuivre (74,92). On peut envisager l'hypothèse d'une régénération continue de la surface par diffusion de l'oxyde de cuivre non réduit, contenu dans la masse.

Outre les facteurs cités jusqu'ici, qui déterminent l'activité du catalyseur, il en est d'autres, qui, sans agir directement sur le catalyseur, méritent tout de même d'être mentionnés.

Ainsi la vitesse de passage des alcools sur le catalyseur ne joue qu'un faible rôle pour la production d'aldéhyde. *Armstrong* (45) a montré que le rendement reste constant pour des vitesses de vaporisation de l'alcool variant dans une proportion de 1 : 5, sur un catalyseur au cuivre.

Il faut encore relever à ce propos que la vitesse de passage revêt, dans le cas des alcools méthylique et éthylique, une importance particulière, car les aldéhydes correspondants, restés trop longtemps au contact du catalyseur, tendent à la polymérisation. Ceci est spécialement marqué pour le méthanal (14).

Une adjonction d'eau à l'alcool de départ protège l'alcool de la scission en oxyde de carbone, hydrocarbure et hydrogène (45). L'effet protecteur de l'eau augmente tout d'abord avec le rapport eau/alcool, atteint un maximum, et l'eau devient ensuite rapidement un poison (47).

Par contre une faible addition d'eau paraît aussi exercer un effet régénérateur sur le catalyseur (loc. cit.).

Enfin *Palmer et Constable* (57) ont étudié la déshydrogénation de l'alcool butylique et de l'éthanol sous une pression de 10 à 140 mm. de mercure. La vitesse de réaction a été trouvée indépendante de la pression.

Ces mêmes auteurs ont constaté l'égalité des vitesses de déshydrogénation des alcools primaires aliphatiques à 2,3 et 4 atomes de carbone, et s'appuyent sur ce fait pour en déduire que les molécules d'alcool sont orientées perpendiculairement à la surface du catalyseur, avec leur groupement fonctionnel contre celui-ci (voir encore 12, 13).

Parmi les innombrables métaux proposés pour activer le cuivre dans ses propriétés déshydrogénantes, il n'en est point dont l'usage soit devenu courant. Les métaux généralement employés à cet effet n'ont pas d'action spécifique. Ils ont une influence souvent plus grande encore sur les réactions d'accompagnement.

Une adjonction de cérium et de thorium (7, 8, 9) sous forme de sel ajouté au sel de cuivre a ainsi été préconisée pour activer le cuivre ; l'étude de l'influence de ces adjuvants métalliques ne sort pas encore du domaine qualitatif, et laisse prévoir une action plus marquée sur la dismutation de l'aldéhyde que sur la déshydrogénation de l'alcool.

Une addition mieux étudiée est celle d'oxyde de chrome. L'apparition du catalyseur cuivre-oxyde de chrome serait due à l'irrè-

productibilité du catalyseur au cuivre seul, l'oxyde de chrome devant parer à cet inconvénient (59) et accroître la stabilité du catalyseur (13, 64).

L'inconvénient de la présence d'oxyde de chrome réside dans son activité condensante (25, 32, 67) que présentent aussi les oxydes de magnésium et de manganèse (36, 39) souvent employés à ce même effet de stabilisation.

Les additions salines ont fait l'objet d'une théorie de *Taylor* (98), reprise par *E. I. du Pont* (99), *Williamson* et autres (100, 101), selon laquelle les bases catalysaient la déshydrogénation, les acides la déshydratation.

Ainsi pour l'alcool isopropylique, une adjonction de carbonate de soude donne une proportion de 99 % déshydrogénés et de 1 % déshydraté, une adjonction de sulfate de zinc par contre, 40 % déshydrogénés et 60 % déshydratés.

Outre le cuivre, presque tous les métaux du système périodique ont été essayés comme catalyseurs de déshydrogénation des alcools, mais aucun ne s'est révélé aussi spécifique.

C'est tout au plus si le rhénium et son sulfure — éventuellement le ruthénium — semblent devoir être cités. Quoique encore peu étudiés, ils laissent prévoir une activité de déshydrogénation sensiblement égale au cuivre et un moindre effet catalyseur de scission des alcools en oxyde de carbone, hydrocarbure et hydrogène (19, 26, 49, 50, 89, 90).

Enfin il est une classe de catalyseurs — les catalyseurs spécifiques de déshydratation — qui méritent dans le cas du méthanol une mention spéciale : leur action est ici, en vertu de la configuration particulière de cet alcool, autant déshydrogénante que déshydratante (23, 24).

La possibilité d'employer des catalyseurs déshydratants est favorable chez les alcools secondaires. Leur faible tendance à la déshydratation permet d'employer ce type de catalyseur comme agent de déshydrogénation. Ainsi le catalyseur le plus souvent préconisé pour les alcools secondaires est l'oxyde de zinc (104 à 107).

Partie expérimentale

La méthode que nous avons choisie pour effectuer la déshydrogénation des alcools aliphatiques est en rapport étroit avec le but de cette partie de notre travail, exposé dans l'introduction.

Il fallait avoir en main un moyen de comparer un nombre d'alcools suffisant pour mettre en évidence l'influence de leur structure sur l'ensemble du phénomène de déshydrogénation, ainsi que l'action réciproque du groupe fonctionnel et de la liaison 2-3.

Or, seule la méthode dynamique répond à cette exigence par sa simplicité et par les conditions d'expérience facilement reproductibles qu'elle présente.

Les alcools ont été déshydrogénés par passage des vapeurs sur un catalyseur au cuivre, puis les vapeurs sont condensées par un réfrigérant à eau et les gaz recueillis dans un gazomètre gradué.

En comparant les résultats que nous avons obtenus avec ceux que donne *Rideal* par la méthode statique, il n'a été observé qu'une divergence de 5 à 10 % sur le taux d'aldéhyde produit par déshydrogénation, nos valeurs restant toujours inférieures à celles de *Rideal*. Nous avons montré dans l'introduction que les conditions d'observation choisies par cet auteur ne peuvent pas donner la certitude que les chiffres énoncés correspondent à la réalité.

La méthode dynamique présente sur la méthode statique les avantages pratiques suivants :

1. Elle permet d'opérer à pression ordinaire.
2. L'alcool est déshydrogéné à une température bien définie, sans que le chauffage et le refroidissement du tube de réaction aient une influence quelconque, puisque l'appareil permet de recueillir les produits de déshydrogénation au moment voulu et pendant le laps de temps désiré.
3. Le temps de contact, plus court, permet de soustraire l'aldéhyde aux réactions d'accompagnement ; en outre, il est aisément modifiable : ainsi la vitesse de passage limite, depuis laquelle le rendement ne varie plus en fonction de

cette vitesse, est rapidement trouvée, et les conditions optima qui nous rapprochent le plus de l'état d'équilibre (vitesse zéro) sont facilement réalisables.

Appareil et catalyseur

L'appareil employé pour la déshydrogénation des alcools consiste en un tube de verre placé dans un four électrique. Il a les dimensions suivantes : 120 cm. de longueur et 2,2 cm. de diamètre intérieur.

La température est mesurée à l'extérieur du tube de réaction, à la moitié de sa longueur. Des contrôles préalables, effectués avec un thermomètre placé à l'intérieur du tube de réaction ont montré que la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur du tube ne dépasse pas $\pm 3^{\circ}$. C'est là, d'ailleurs, aussi la variation inhérente au moyen de chauffage employé.

Cette variation de température n'a pas d'importance pour le genre de travail que nous nous sommes proposé d'entreprendre.

Disposé verticalement, le tube de réaction est relié à la burette graduée contenant l'alcool par un tube en T, permettant l'introduction d'air ou d'hydrogène entre deux expériences, pour la réactivation du catalyseur.

Son extrémité inférieure est connectée à un réfrigérant à serpentín long de 50 cm., et débouchant dans un entonnoir à robinet où s'accumulent les produits condensables.

Les gaz de réaction sont recueillis dans un gazomètre gradué, à eau salée saturée, relié à l'entonnoir à robinet contenant les produits de condensation par un tube à chlorure de calcium. En outre, un tube en T permet de laisser échapper les gaz de réaction dans l'atmosphère jusqu'à ce que l'appareil soit exempt d'air.

Les premiers essais ont été effectués dans un tube d'aluminium, afin de bénéficier d'une meilleure répartition de la température, mais ce métal, vers 250 à 350° C réagit avec l'alcool, ce qui exclut la possibilité de son emploi.

Le catalyseur employé est formé d'une succession de rouleaux de toile de cuivre pur, sur une longueur de 75 cm., et dont le poids total est de 310,5 g.

Il est disposé dans le tube de réaction de façon à laisser vide l'extrémité inférieure de la partie du tube contenue dans le four, sur une longueur de 10 cm., ceci afin d'éviter le contact des vapeurs avec le catalyseur à une température inférieure à celle d'expérience.

Le diamètre du fil de cuivre mesurant 0,32 mm., sa longueur a 434 m.

La surface du catalyseur, si celui-ci est supposé formé de fils lisses, est de 4350 cm². La surface réelle est rendue considérablement plus grande par les oxydations et réductions préalables servant à la formation du catalyseur, le volume spécifique du cuivre et de son oxyde étant très différents.

Comme le volume libre est de 250 cc., et celui du catalyseur 35 cc., le rapport du volume du catalyseur au volume libre est égal à 0,14.

Quant au temps de contact, il est donné par la relation suivante : Temps de contact en minutes = volume libre du tube : volume de gaz produit en 1 minute.

Le volume de gaz produit en 1 minute est égal au volume exprimé par la formule ci-dessous :

$$Q_T \text{ cc.} = v.d / PM.22400.T/273$$

où v = vitesse d'introduction de l'alcool liquide en cc./min.,

d = densité de l'alcool à 0° C,

PM = poids moléculaire de l'alcool,

T = température absolue.

L'influence de la vitesse de passage est illustrée par l'exemple suivant : le 2-éthyl-butanol, à 250° C, donne un taux de déshydrogénation identique pour une vitesse d'introduction variant de 0,1 à 0,2 cc. d'alcool liquide par minute. A une vitesse supérieure, le taux de déshydrogénation diminue rapidement. La vitesse limite ou vitesse optima est donc 0,2 cc. liquide par min. ; nous nous

sommes assurés pour chaque alcool de l'avoir atteinte avant de prendre en considération les résultats obtenus (voir encore Tableau 1 a, page 49).

Le but de cette partie de notre travail étant l'étude de la déshydrogénation des alcools aliphatiques, seul le cuivre entrait en ligne de compte comme catalyseur.

Sous cette forme de fils de cuivre, notre catalyseur présente l'avantage d'être aisément reproductible ; en outre, toute influence de support est éliminée.

La régularité et la reproductibilité des résultats sont assurées, ainsi qu'en témoignent les valeurs suivantes :

Déshydrogénation de l'alcool propylique :
(vitesse de passage : 0,15 cc. liq./min.)

t°C	après une dizaine d'expériences (et réactivations consécutives)	après plusieurs centaines d'expériences effectuées avec différents alcools
250	33 % d'aldéhyde	33,5 % d'aldéhyde
300	64	65
350	48	49

Les variations restent dans les limites d'erreur expérimentale, ± 1 %.

Tous nos essais ont été effectués avec le même catalyseur et dans les mêmes conditions d'expérience.

Le choix de cette forme de cuivre est aussi motivé par le désir d'avoir non seulement une certaine surface, mais encore une masse appréciable, bonne conductrice de la chaleur et non sujette aux irrégularités présentées par le cuivre précipité. Ces irrégularités sont dues en première ligne aux variations de dimension des grains métalliques.

En effet, les expériences préliminaires réalisées avec du cuivre déposé sur pierre ponce montre qu'il présente des signes de fatigue après passage de 20 cc. d'alcool déjà, ce qui n'est pas le cas pour le fil de cuivre qui reste identique dans son action catalytique pour une centaine de cc. d'alcool.

Le tableau suivant permet une comparaison quantitative des résultats obtenus avec

1. le catalyseur au cuivre pur,
2. le catalyseur au cuivre précipité sur pierre ponce,
3. un catalyseur technique au cuivre, contenant environ 4 % de nickel. L'influence drastique de ce dernier métal sur la réaction de scission de l'alcool en oxyde de carbone, hydrocarbure et hydrogène s'est nettement exprimée ; il en a déjà été fait mention dans l'introduction.

Déshydrogénation de l'alcool propylique à 250° C :
(vitesse de passage constante : 0,15 cc. liq./min.)

Catalyseur	Aldéhyde produit	Alcool scindé	Alcool déshydraté
(1)	33,5 %	2,0 %	— %
(2)	30,5	3,0	—
(3)	23,5	44,5 (!)	9

Les variations entre les catalyseurs (1) et (2) sont presque comprises dans les limites d'erreur expérimentale.

Mode opératoire.

Le catalyseur est oxydé in situ à 250° C par un courant d'air ayant traversé un flacon laveur à acide sulfurique concentré (indicateur de débit), pendant 20 minutes, puis la réduction est effectuée dans les mêmes conditions par de l'hydrogène d'électrolyse. Le courant d'hydrogène est maintenu 20 minutes pour la réduction, et une fois encore 20 minutes pour éliminer l'eau produite par la réduction de l'oxyde.

Une seule oxydation-réduction suffit, avant chaque essai, lorsque le catalyseur a déjà été formé par une dizaine d'oxydations et réductions successives. Cette formation préalable du catalyseur est absolument indispensable pour obtenir des résultats réguliers et reproductibles.

L'alcool de départ est séché, sur sodium s'il s'agit d'un alcool léger (point d'ébullition inférieur à 120° C), ou par distillation

fractionnée pour les alcools lourds. La qualité des alcools employés a été contrôlée par mesure de la densité et de l'indice de réfraction.

Les alcools ont été rendus anhydres pour éviter les complications dues à la présence d'eau ¹.

L'alcool est introduit goutte à goutte dans le tube de réaction, à la vitesse choisie. Les produits de réaction, tant liquides que gazeux, ne sont recueillis qu'au moment où l'appareil est purgé d'air et qu'il a atteint son régime permanent : c'est le cas après introduction d'environ 10 à 15 cc. d'alcool. La mesure porte alors sur 10-20 cc. d'alcool.

Les produits de réaction sont dosés (voir le chapitre des méthodes d'analyse), et, après totalisation des condensats d'une dizaine d'expériences, sont soumis à la distillation fractionnée. En outre, les gaz sont analysés à l'appareil d'Orsat.

Alcools primaires saturés, à chaîne droite

a) *Le méthanol.*

Il est curieux de constater que la grande majorité des travaux consacrés à la déshydrogénation de cet alcool traitent exclusivement de la réaction de dismutation, montrant ainsi le rôle prépondérant de celle-ci dans le phénomène de déshydrogénation du méthanol, sur cuivre pur (3, 4, 5, 6).

Il semble donc que l'on peut d'ores et déjà assigner au méthanol une place particulière parmi ses homologues quant à son aptitude à la déshydrogénation.

¹ Deux travaux récents montrent l'importance qu'il y a d'opérer avec des alcools anhydres : l'un étudie l'influence de l'eau sur l'éthanol (21), selon la réaction :



et l'autre l'influence de l'eau sur l'aldéhyde (77,93), suivant le schéma de réaction :



Les indications de rendement font malheureusement défaut dans la littérature chimique, tant pour la réaction de dismutation que pour celle de déshydrogénation proprement dite.

Seul *Arkin* (10) mentionne une valeur de 40 % d'aldéhyde produit sur cuivre pur, toutefois sans faire état de la température de réaction.

Cette température de réaction doit être assez élevée, car nos expériences à 350° C donnent un taux d'aldéhyde de 29 % (Tab. 1).

La teneur centésimale d'aldéhyde indiquée sur le Tableau (comme sur tous les tableaux de ce travail) représente la proportion d'alcool déshydrogéné par rapport à l'alcool de départ. Nous ne nous sommes pas contentés d'indiquer la teneur en aldéhyde du mélange obtenu, mais nous avons tenu compte de la proportion d'alcool scindé en oxyde de carbone et hydrogène, et de la proportion d'aldéhyde dismuté. Ainsi, si a_1 gr. d'alcool ont été scindés (calculés au moyen du volume d'oxyde de carbone dosé dans les gaz de réaction), si a_2 gr. d'alcool ont été déshydrogénés et dismutés, et si b est la quantité en gr. d'aldéhyde dans c gr. de condensat, la proportion réelle d'alcool déshydrogéné est de

$$\frac{b \cdot 100}{c + a_1 + a_2} = X \%$$

La variation du taux de scission¹ en fonction de la température est exprimée sur le Tab. 2. Elle est de l'ordre de 4 à 15 % dans le domaine de température envisagé.

Il faut noter ici que c'est en fait l'aldéhyde et non l'alcool qui est soumis à la réaction de scission.

¹ *Sabatier et Senderens* (1, 30) sont les seuls auteurs, à notre connaissance, qui aient étudié cette réaction de manière quantitative sur cuivre.

Leurs résultats qu'ils expriment en fraction d'aldéhyde scindé (en oxyde de carbone et hydrocarbure) se résument ainsi :

t° C	Méthanol	Ethanol	Propanol	Butanol
300	1/7	env. 0		
370-385			1/20	1/6
400-420	1/4	1/6	1/4	

Ces valeurs montrent d'ores et déjà l'importance de cette réaction aux températures élevées.

La cinétique déjà le fait prévoir, une scission d'une molécule en deux fragments étant plus probable qu'une autre en trois fragments, en vertu de la faible probabilité des collisions d'ordre élevé.

L'expérience confirme entièrement ce sentiment, comme nous le montrerons au chapitre de la déshydrogénation des aldéhydes saturés.

A part la réaction de scission, la dismutation doit être prise en considération. Nos résultats confirment son importance, déjà mentionnée plus haut.

En effet, la quantité d'ester formé n'est que peu différente de celle de l'aldéhyde (Tab. 3). Ce n'est qu'à 350° C que la production d'aldéhyde dépasse nettement celle de l'ester.

Le cuivre, sinon très spécifique des réactions de déshydrogénation, n'est donc pas sélectif dans le cas du méthanol, et la déconcertante facilité de la formaldéhyde à se prêter à la réaction de dismutation sur cuivre pur ne permet pas d'espérer atteindre l'état d'équilibre entre méthanol et formaldéhyde.

Il faut accorder une attention toute particulière à la vitesse de passage des vapeurs d'alcool dans le cas du méthanol. Elle ne doit pas être inférieure à 0,1 cc. d'alcool liquide par minute dans nos conditions expérimentales, sinon la formation de polymères réduit fortement le rendement en aldéhyde. Le condensat est alors trouble, et, pour obtenir le même taux d'aldéhyde que pour une vitesse supérieure, il faut dépolymériser par chauffage en milieu d'acide minéral, avant de doser l'aldéhyde.

Puisque l'équilibre méthanol-formaldéhyde nous échappe expérimentalement, il est intéressant d'effectuer le calcul thermodynamique du taux de déshydrogénation, afin d'acquérir une notion de son ordre de grandeur.

Les valeurs numériques nécessaires étant connues, le calcul peut avoir lieu à l'état vapeur, au point d'ébullition du méthanol¹.

¹ Chaleurs de formation : *Parks et Huffman*, loc. cit. et ces mêmes auteurs cités par *Rabinowitch*, *Photosynthesis*, New-York 1945.

La chaleur de vaporisation du méthanol est calculée au moyen de la constante de *Trouton*, qui, pour les alcools, s'élève en moyenne à 26,5.

Les entropies du méthanol et de la formaldéhyde sont tirées respectivement des tables de *Landolt* ¹ et d'un travail de *Thompson* ² qui calcule cette entropie par la méthode appliquée à l'éthanol par *Zeise* (loc cit.).

Comme la chaleur de réaction est de 19650 cal/mole à 337° K (vapeur), et, dans les mêmes conditions, l'entropie de réaction de :

$$S_{\text{CH}_2\text{O}} + S_{\text{H}_2} - S_{\text{CH}_3\text{OH}} = S_{\text{réaction}}$$

$$53,3 + 32,0 - 59,1 = 26,2 \text{ U.E.}$$

nous aurons à 1 atm. les valeurs suivantes :

t°C	T°K	F = 19650 — 26,2.T	lsg Kp	α %
64	337	10800 cal	— 7,0	< 0,01
250	523	5950	— 2,5	6,5
275	548	5300	— 2,1	9,0

La comparaison avec les résultats d'expérience est donc inutile, vu l'importance de la réaction de dismutation. Toutefois la prise en considération de ces valeurs montre que le méthanol se prête défavorablement à la déshydrogénation, ceci comme conséquence de la valeur élevée de la chaleur de réaction.

Le taux d'aldéhyde cité par *Arkin* (40 %) correspond thermodynamiquement à une température de 400° C.

Les valeurs des taux de scission font prévoir qu'à cette température la réaction de scission sera du même ordre de grandeur.

Il est donc impossible pratiquement de prendre en considération une température aussi élevée.

¹ Eg. II b 1250.

² Trans. Faraday Soc. 37 251 (41).

b) L'éthanol.

Les données numériques de rendement en aldéhyde fournies par la littérature chimique sont résumées dans le tableau suivant :

t°C	% aldéhyde	catalyseur	auteur
300	97	cuivre	<i>Armstrong</i> (29)
300	75 (alcool à 94 %)	cuivre + zinc	Br. Fr. 675076 (40)
330	58	cuivre + alcali	<i>Hara</i> (31)
275	60	cuivre	<i>Rideal</i> .

Il semble exclu que les divergences présentées par ces valeurs ne proviennent que des différents adjuvants employés. Par contre, il est vraisemblable qu'elles résident dans la façon de juger des résultats, soit que l'on opère par simple mesure des gaz de réaction, par mesure de la pression totale ou par dosage des composants du condensat.

Nos résultats sont indiqués dans le Tab. 1, qui exprime la variation du taux de formation de l'aldéhyde avec la température. Sa valeur est, à 300° C, de 65 %.

Portés graphiquement en fonction de la température, les résultats de *Rideal* appartiennent à une courbe parallèle à celle obtenue en faisant état de nos valeurs, avec un maximum d'environ 5-10 % supérieur au nôtre.

L'éthanol ne subit que fort peu la réaction de déshydratation (1,5 % de l'alcool est déshydraté à 350° C), et la teneur en acide est insignifiante (0,4 % à 350° C). Par contre, la production d'ester atteint 13 % à 350° C (Tab. 3). Le rapport ester / aldéhyde reste ici beaucoup plus faible que dans le cas du méthanol, en vertu du fort taux de déshydrogénation présenté par l'éthanol¹.

¹ De nombreux travaux sont orientés vers la recherche d'adjuvants susceptibles de favoriser encore cette réaction, tels que
le cérium, le zirconium, le titane (28, 34, 35, 70, 71, 16),
le chrome, l'aluminium, le zinc (28, 37, 38),
le bioxyde de manganèse (72), etc...

Le meilleur d'entre eux semble être l'uranium, puisqu'il suffit d'ajouter au cuivre 0,1 % de son poids d'uranium pour obtenir de l'éthanol un rendement de 55-60 % en ester (16). Dans les mêmes conditions, le propanol en livre 55 % et le butanol 70 % (17).

L'accomplissement de la réaction de scission n'est pas négligeable, son ordre de grandeur varie de 1 à 14 % entre 250 et 350° C.

Les réactions d'accompagnement ne jouent donc pas ici le rôle prépondérant qu'elles avaient dans le cas du méthanol. Pourtant elles sont encore assez importantes pour contrecarrer sérieusement la tentative d'approcher de l'équilibre de déshydrogénation.

En effet, les taux de transformation obtenus donnent l'illusion d'être conformes à ce que la thermodynamique fait prévoir, ainsi qu'en témoigne le tableau ci-dessous.

En regard des taux de déshydrogénation nous avons placé le résultat de l'addition des taux de déshydrogénation, de scission et du taux de dismutation doublé. Ce total devrait exprimer le taux d'aldéhyde présent à l'équilibre, si les réactions d'accompagnement ne s'appellaient pas. Nous appellerons ce total : taux d'aldéhyde « total ».

Voici ces valeurs :

t°C	T°K	taux de déshydrogénation calculé (voir introduction)	id. dosé	taux d'aldéhyde „total“
250	423	35 %	15 %	32 %
275	448	45	55	79

Il appert de ces chiffres qu'à 250° C la vitesse de réaction est encore trop faible pour que l'équilibre alcool-aldéhyde soit établi.

Dès 275° C nos résultats semblent paradoxaux, le taux d'aldéhyde dépassant largement ce que la thermodynamique fait prévoir.

Ceci vient du fait que l'aldéhyde produit est mis à contribution par les réactions de scission et spécialement de dismutation. Il n'est donc plus possible de parler d'équilibre alcool-aldéhyde.

Comme ces réactions d'accompagnement consomment à 275° C déjà 30 % de l'aldéhyde pour un temps de contact de l'ordre de 3 minutes environ, la méthode statique ne peut pas prétendre à une grande précision. C'est tout au plus si l'on peut admettre une certaine compensation des erreurs, la réaction de scission faisant

croître le nombre de molécules, et celle de dismutation le faisant décroître.

Il est donc bien établi que le cuivre n'est pas assez sélectif pour que l'état d'équilibre de la réaction de déshydrogénation puisse être atteint de façon satisfaisante.

Il ne faut toutefois pas perdre de vue l'excellent rendement en aldéhyde qu'il permet d'obtenir. Jusqu'à maintenant il n'a pas été trouvé, pour cette réaction, de catalyseur plus favorable.

Un des résultats de cette étude est de permettre par comparaison avec les résultats fournis par le calcul thermodynamique appliqué à cette réaction, d'attribuer 55,9 U. E. comme valeur probable de l'entropie Standard de formation de l'aldéhyde acétique en vapeur.

c) *Le propanol.*

A notre connaissance, la seule valeur numérique de rendement en aldéhyde connue jusqu'ici est celle de *Dunbar et Arnold* (2) : 67 % à 300-320° C. Elle est confirmée par nos expériences qui donnent à 300° C un taux de 65 %, et témoignent que la déshydrogénation est plus accentuée à 250° C pour le propanol que pour ses homologues, butanol et éthanol, mais par contre moins grande à 350° C (Tab. 1).

Le Tab. 2 montre que la production d'oxyde de carbone diminue régulièrement avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcool, de C₁ à C₃. Pour le propanol, elle n'atteint que 8 % à 350° C.

Le propanol est, par contre, légèrement plus déshydraté que l'éthanol : à 350° C, il l'est à raison de 3,5 %, contre 1,5 % pour l'éthanol.

Comme le taux de la réaction de dismutation reste aussi dans cet ordre de grandeur (5 % à 350° C), le propanol se prête mieux que ses homologues à la réalisation de l'équilibre aldéhyde-alcool. De plus, la quantité de produits lourds restant après distillation est pratiquement négligeable.

La comparaison du taux de déshydrogénation aura donc ici

une valeur toute particulière. Si les données thermodynamiques de l'alcool propylique sont encore une fois fournies par *Parks et Huffman*, celles de l'aldéhyde sont moins sûres.

Ainsi la chaleur de formation expérimentale de l'aldéhyde propionique est fixée par le *Bureau of Standard*¹ à — 49550 cal/mole (liquide, 298° K), mais la même source donne en regard une valeur calculée de — 58150 cal/mole.

La valeur expérimentale est peu vraisemblable, car la chaleur de formation de l'acétaldéhyde dans les mêmes conditions est de — 50000 cal/mole ! Ainsi nous adopterons pour nos calculs la valeur de — 58150.

La chaleur de réaction sera alors de 14700 cal/mole (liquide, 298° K).

L'entropie de l'aldéhyde doit être, faute de mieux, formée par application de la règle de *Kelley*. L'entropie de réaction, calculée à l'état standard (état liquide), sera la suivante :

$$S_{\text{ald.}} + S_{\text{H}_2} - S_{\text{alc.}} = S_{\text{réac.}}$$

$$44,0 + 31,2 - 46,1 = 29,1 \text{ U. E.}$$

L'énergie libre de réaction et le degré de dissociation seront alors :

t°C	T°K	F = 14700 — 29,1.T	log Kp	α %	Nos résultats
25	298	6050 cal	— 4,4	0,01	—
250	523	— 500	0,2	79	33,5 %
275	548	— 1200	0,5	87	60 %

Le taux d'aldéhyde « total » (total des taux de déshydrogénation, de scission et du taux de dismutation doublé) atteint

$$\begin{aligned} &\text{à } 250^\circ \text{ C } \quad 36,5 \% \\ &\text{à } 275^\circ \text{ C } \quad 66,5 \% \end{aligned}$$

¹ J. of Research, 2 379 (29).

Ces valeurs montrent que le propanol se prête mieux que ses homologues à l'étude de l'équilibre alcool - aldéhyde, par suite de la faible tendance du propanol à donner lieu aux réactions d'accompagnement ; la réalité expérimentale est ici en concordance assez satisfaisante avec ce que la thermodynamique fait prévoir.

d) *Le butanol.*

La littérature chimique est plus riche de valeurs numériques concernant le taux d'aldéhyde obtenu par déshydrogénation du butanol que pour ses homologues.

Le tableau ci-dessous résume les résultats des travaux parus jusqu'ici :

t°C	% aldéhyde	catalyseur	auteur
300—325	62	cuivre-oxyde de chrome	<i>Dunbar et Arnold</i> (2)
330—350	60	cuivre-oxyde de chrome	<i>Dunbar et Cooper</i> (66), <i>Adkins</i> (59)
320	75	cuivre	Br. Ang. 173004 (76)
350	90	cuivre	Br. Am. 1576544 (75)
	(alcool à 82 %)		

Nos résultats sont en accord avec ceux de *Dunbar*, nous obtenons à 325° C 61,5 % de butanol (Tab. 1).

Le taux de scission du butanol est consigné sur le Tab. 2. Il atteint 27 % à 350° C, valeur presque double de celles obtenues pour ses homologues inférieurs dans les mêmes conditions.

Le butanol est aussi plus sensible que ses homologues à la déshydratation. Alors que cette réaction ne se produit presque pas pour les alcools méthylique, éthylique et propylique, le taux de déshydratation du butanol est de 11 % à 350° C.

L'importance prise par ces réactions d'accompagnement, surtout celle de scission, montre, comme dans le cas du méthanol, que le cuivre n'est pas assez sélectif pour permettre d'atteindre l'équilibre butanol - butanal.

Ceci d'autant plus que l'analyse du condensat consignée dans le tableau ci-dessous dévoile une nouvelle complication de la

déshydrogénation sous la forme de l'aldolisation partielle du butanal, qui est prouvée par l'isolement de 2-éthyl-héxénal :

Butanal	74,3 %
2-éthyl-héxénal et 2-éthyl-héxanal	7,7
2-éthyl-héxanol	7,0
ester butyl-butyrique	5,6
acide butyrique	0,3
alcool butylique	5,1 ¹

L'aldéhyde et l'alcool saturés en C₈ que nous avons séparés par distillation fractionnée, après totalisation des condensats d'une dizaine d'expériences effectuées à 350° C résultent de l'hydrogénation des produits de condensation aldolique ².

En outre l'influence de l'eau sur la déshydrogénation sur cuivre a été étudiée pour cet alcool : les produits obtenus par passage sur cuivre à 350° C de l'alcool contenant 15 % d'eau *en volume* ont été soumis à la distillation fractionnée et dosés.

Ce choix d'une proportion d'eau de 15 % est le résultat d'essais d'orientation qui montrent que c'est là la dilution optimum pour obtenir le meilleur rendement en aldéhyde. Cette concentration d'eau correspond à un rapport moléculaire eau : alcool de 0,92. Une plus forte adjonction d'eau (20 %) « empoisonne » rapidement le catalyseur et abaisse le rendement en aldéhyde au tiers environ de sa valeur.

¹ Sur catalyseur cuivre-oxyde de chrome, *Dunbar et Cooper* (66) obtiennent, de 110 g. de butanol à 330-350° C :

	catalyseur frais	catalyseur usé
aldéhyde	60,2 g.	49,4 g.
butanol	2	6,5
ester	10	11
produits de condensation	1,5	2
eau	2,5	2,8

La fatigue du catalyseur se fait sentir sur le rendement en aldéhyde, qui décroît, mais au contraire semble favorable aux réactions de condensation et de dismutation.

² L'aldéhyde en C₈ a été dosé par l'hydroxylamine ; cf. chapitre des méthodes d'analyse.

Le tableau suivant donne la composition du condensat dans le cas de l'alcool à 85 %. Pour faciliter la comparaison avec le cas de l'alcool anhydre, les chiffres obtenus ont été calculés en décomptant la teneur en eau.

Butanal	81,3 %
2 - éthyl - hénéal et 2 - éthyl - hénanal	11,4
2 - éthyl - hénanol	2,4
ester butyl - butyrique	3,0
acide butyrique	1,3
alcool butylique	0,6

La comparaison de ce tableau avec le précédent montre que la présence d'eau favorise la déshydrogénation ; de plus elle augmente légèrement la production d'acide¹ aux dépens de l'ester, mais, d'une façon générale, on peut dire qu'elle diminue la formation de produits secondaires.

Malgré l'accomplissement simultané de ces réactions secondaires, nous avons effectué le calcul du taux de déshydrogénation sur la base des valeurs thermodynamiques accessibles dans les tables.

*Ostwald*², par extrapolation des valeurs obtenues pour les aldéhydes homologues, fixe au butanal une chaleur de combustion de 584500 cal/mole à l'état standard (état liquide). Le *Bureau of Standard* (loc. cit.) calcule pour l'aldéhyde isobutyrique une valeur de 586100 cal.

La moyenne entre ces deux valeurs, que nous adopterons, est de 585300 cal/mole. La chaleur de formation du butanal s'élève donc à — 65200 cal/mole à l'état standard.

¹ *Grimm et Askenazy* (77) obtenaient 12 % d'acide butyrique par passage sur cuivre à 350° C d'aldéhyde et d'eau dans la proportion moléculaire : 1 : 2. Dans nos conditions d'expérience ce chiffre est loin d'être atteint.

² *Grundriss der allg. Chemie, Steinkopf Dresden-Leipzig* 1920, p. 311.

La chaleur de formation de l'alcool butylique à l'état standard est donnée par *Ulich*¹, la chaleur de réaction est alors

$$\begin{array}{rclcl} H_{\text{ald.}}^{\text{form.}} & - & H_{\text{alc.}}^{\text{form.}} & = & H_{\text{réaction}} \text{ à } 298^{\circ}\text{K, liquide} \\ - 65200 & - & (- 80000) & = & 14800 \text{ cal/mole.} \end{array}$$

Les entropies des corps de réaction sont déduites, l'une — pour l'alcool — de l'énergie libre de formation (*Ulich*, loc. cit.), l'autre — pour l'aldéhyde — de la règle de *Kelley*.

Nous en tirons l'entropie de réaction à l'état standard (liquide) :

$$\begin{array}{rcl} S_{\text{ald.}} + S_{\text{H}_2} - S_{\text{alc.}} & = & S_{\text{réaction}} \\ 51,6 + 31,2 - 54,2 & = & 28,6 \text{ U.E.} \end{array}$$

L'énergie libre de réaction et le degré de dissociation auront les valeurs suivantes, pour une pression de 1 atm. :

t°C	T°K	F = 14800 — 28,6. T	log Kp	α %	Nos résultats	Aldéhyde "total"
77,6	350,6	4800 cal.	— 3,0	0,4	—	—
250	523	— 200	0,1	75	25 %	28 %
275	548	— 900	0,4	80	49	56.

Nous nous sommes contentés d'envisager ici les températures où les réactions d'accompagnement ne jouent pas de rôle important (ainsi qu'en témoigne la colonne « aldéhyde total »).

A 250° C la divergence entre la thermodynamique et l'expérience est grande ; vers 275° C par contre, la correspondance est acceptable.

Aux températures plus élevées, la déshydrogénation devient si complexe, sur cuivre, qu'on ne peut plus faire état d'un équilibre alcool - aldéhyde.

¹ Loc. cit.

Tableau 1

Déshydrogénation des alcools primaires saturés à chaîne droite

Alcool	Vitesse d'introduction de l'alcool liquide en cc/min.	Taux d'aldéhyde				
		250°	275°	300°	325°	350° C
Méthanol	0,1	3,5 %	4 %	7,5 %	13,5 %	29 %
Ethanol	0,1	15	55	65	66,5	59
Propanol	0,15	33,5	60	65	61,5	49
Butanol	0,15	25	49	58,5	61,5	59

Tableau 2

Taux de scission des aldéhydes engendrés par déshydrogénation

Aldéhyde	Vitesse d'introduction de l'alcool liquide en cc/min.	Taux de scission				
		250°	275°	300°	325°	350° C
Méthanal	0,1	4 %	5 %	7 %	10 %	15 %
Ethanal	0,1	1	3	4	7,5	14
Propanal	0,15	2	2,5	3,5	5,5	8
Butanal	0,15	3	6,5	11,5	18	27

Tableau 3

Ester produit au cours de la déshydrogénation des alcools

Alcool	Vitesse d'introduction de l'alcool liquide en cc/min.	Taux d'ester				
		250°	275°	300°	325°	350° C
Méthanol	0,1	3 %	3,5 %	5 %	8 %	13 %
Ethanol	0,1	8	10,5	12,5	13	11,5
Propanol	0,15	0,5	—	2	—	5
Butanol	0,15	—	—	1,5	—	4

Remarques concernant les tableaux 1 à 3 :

1) Les valeurs correspondant aux températures de 275 et 325° ont été interpolées graphiquement.

2) La vitesse d'introduction est représentée, dans ces tableaux, par sa valeur optima (voir page 34), ainsi qu'en témoigne l'exemple suivant :

Tableau 1 a

Déshydrogénation du propanol ; influence de la vitesse d'introduction de l'alcool sur le taux d'aldéhyde

T°C	Vitesse d'introduction de l'alcool liquide, en cc/min.		
	0,20	0,15	0,10
250	26,5 ‰	33,5 ‰	33,5 ‰
300	47,5	65	65
350	42,5	49	48,5

Alcools primaires saturés, à chaîne ramifiée

La comparaison des résultats obtenus avec les alcools primaires à chaînes droites montre que la déshydrogénation sur cuivre est en dépendance très directe de leur structure.

Le cas du méthanol mis à part, on constate une diminution du maximum du taux de déshydrogénation avec l'allongement de la chaîne.

On peut prévoir d'autre part que la réactivité de la fonction alcool primaire dépendra dans une mesure importante de la nature des substituants fixés au carbone α . Ceci, déjà, comme conséquence de l'effet de l'allongement de la chaîne, mais surtout parce que les substituants portés par cet atome de carbone doivent exercer une modification de l'intensité de sa liaison aux autres atomes de la chaîne. Il peut en résulter une variation de fragilité de la liaison de l'hydrogène au carbone dans la fonction alcool.

Nous avons cherché à mettre cet effet en évidence en examinant, dans nos conditions habituelles, tout d'abord le groupe suivant :

- 2 - méthyl - butanol - 1
- 2 - méthyl - pentanol - 1
- 2 - méthyl - hexanol - 1

Parmi ceux-ci, *Dunbar et Arnold* n'ont étudié que le méthylbutanol. A 325-335° ils obtiennent 63 % d'aldéhyde¹.

Confirmant les prévisions faites sur les alcools non ramifiés, nos résultats montrent que l'influence de la longueur de la chaîne est ici marquée d'une façon toute caractéristique :

Le maximum du taux de déshydrogénation diminue régulièrement avec le nombre d'atomes de carbone, cf. Tab. 4. Ces maxima de taux de déshydrogénation sont réunis dans le tableau suivant :

		t° C
2 - méthyl - butanol - 1	62 %	330
2 - méthyl - pentanol - 1	57	340
2 - méthyl - hexanol - 1	52	350

Quant à la réaction de scission, le méthylbutanol montre la même instabilité « anormale » que le butanol (taux de scission : 10 % à 350° C) par rapport à ses homologues. Dans les mêmes conditions, ceux-ci sont tous deux scindés à raison de 4 %. Cf. Tab. 5.

L'accomplissement des réactions de déshydratation et de dismutation est très faible dans le domaine de température envisagé, leur taux n'excède pas 3-4 %.

Ces alcools à chaînes ramifiées se prêtent sensiblement mieux à l'étude de l'équilibre alcool-aldéhyde que leurs analogues à chaînes droites. Malheureusement les données numériques nécessaires au calcul thermodynamique font ici totalement défaut.

Nous avons étendu l'étude de l'effet exercé par le substituant à celle des alcools correspondants éthylés en α :

2 - éthyl - butanol - 1
2 - éthyl - pentanol - 1
2 - éthyl - hexanol - 1

¹ *Badin et Pacsu* (81), *Paul* (82) ont aussi effectué cette déshydrogénation du 2-méthylbutanol-1 sur nickel-Raney. *Paul* obtient à 130° un rendement d'env. 4 %, et souligne une fois de plus l'impossibilité de l'emploi du nickel pour la déshydrogénation des alcools : la scission s'accomplit sensiblement dans la même proportion que la déshydrogénation.

Le nickel présente encore l'inconvénient d'agir sur l'oxyde de carbone en favorisant la réaction suivante : $2 \text{ CO} \longrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ et le catalyseur est rapidement « empoisonné » par le dépôt de carbone (87,88).

Dunbar et Arnold avaient déjà obtenu les résultats suivants :

2 - éthyl - butanol - 1 à 330-350° C sur cuivre-oxyde de chrome 55 %

2 - éthyl - hexanol - 1 à 300-315° C sur cuivre-oxyde de chrome 58 %¹

A première vue ces valeurs semblent surprenantes, car la diminution du taux de déshydrogénation avec l'augmentation du poids moléculaire dans une série d'homologues paraissait maintenant bien établie.

Si les valeurs données par *Dunbar et Arnold* sont plus faibles que les nôtres, ceci provient de ce qu'ils ne semblent pas avoir cherché systématiquement la valeur du maximum.

En effet, comme règle découlant de nos recherches, la température correspondant au maximum du taux d'aldéhyde augmente assez régulièrement avec l'allongement de la chaîne carbonée.

Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

		t° C
2 - éthyl - butanol - 1	65 %	340
2 - éthyl - pentanol - 1	58	340
2 - éthyl - hexanol - 1	62	375

(Voir encore Tab. 6.)

Le cas du 2 - éthyl - pentanol - 1 fait exception, sans que nous puissions le justifier pour le moment.

Le Tab. 7 (comparaison des taux de scission) montre, une nouvelle fois, la position particulière du butanol et de ses analogues, quant à leur propension à être scindés en oxyde de carbone et hydrocarbure.

Les autres réactions secondaires ne jouent qu'un rôle insignifiant dans le phénomène de déshydrogénation des alcools ramifiés en α par un groupe éthyle.

Ces quelques valeurs, concernant en particulier le *Butanol*, montrent que, si le substituant méthyle n'exerce pas d'influence

¹ *Weizmann* a déshydrogéné cet alcool sur cuivre et nickel, sans détails (83).

notable sur la tendance à subir la déshydrogénation, par contre l'alcoyle éthyle la favorise.

En outre, chez les aldéhydes correspondants, le substituant CH_3 exerce une action stabilisante plus marquée que celle de C_2H_5 .

On trouve ici une justification qualitative du point de vue qui nous a engagé à entreprendre cette étude.

La présence d'une double liaison en position 2-3 a également de fortes chances de se manifester d'une façon très sensible sur le comportement de la fonction alcool primaire.

Ceci nous a engagé à étudier à ce point de vue le comportement de deux alcools non saturés en position 2-3.

Nous avons porté notre choix sur le Buténol et le 2-éthyl-héxénol.

Tableau 4

Déshydrogénation des alcools primaires saturés à chaîne ramifiée

Alcool	Vitesse d'introduction	Taux d'aldéhyde				
		250°	275°	300°	325°	350° C
2-méthyl-butanol-1	0,15 cc/min.	21 %	47 %	57,5%	61,5%	60 %
2-méthyl-pentanol-1	0,20	27	42,5	52	57	57
2-méthyl-héxanol-1	0,20	25,5	38,5	47	51,5	52

Tableau 5

Taux de scission des aldéhydes engendrés par déshydrogénation

Aldéhyde	Vitesse d'introduction	Taux de scission		
		250°	300°	350° C
2-méthyl-butanal-1	0,15 cc/min.	1,5 %	3,5 %	10 %
2-méthyl-pentanal-1	0,20	1	2,5	4
2-méthyl-héxanal-1	0,20	1	2,5	4

Tableau 6

Déshydrogénation des alcools primaires saturés à chaîne ramifiée

- 1 2-éthyl-butanol-1
- 2 2-éthyl-pentanol-1
- 3 2-éthyl-héxanol-1

No	Vitesse d'introduction	Taux d'aldéhyde						
		250°	275°	300°	325°	350°	375°	400° C
1	0,20 cc/min.	31 %	50 %	60 %	64,5 %	65 %	—	—
2	0,20	27	41	50,5	56	58	—	—
3	0,20	10,5	27	43,5	56	61	62 %	59 %

Tableau 7

Taux de scission des aldéhydes engendrés par déshydrogénation

Aldéhyde	Vitesse d'introduction	Taux de scission			
		250°	300°	350°	400° C
2-éthyl-butanal-1	0,20 cc/min.	1,5 %	7,5 %	15 %	—
2-éthyl-pentanal-1	0,20	0,5	2,5	7	—
2-éthyl-héxanal-1	0,20	0,5	2,5	7	25 %

Les remarques de la page 48 concernant les tableaux 1 à 3 sont également valables pour les tableaux 4 à 7.

Alcools primaires non saturés

Buténol.

Le Tab. 8 montre immédiatement combien cet alcool est difficilement déshydrogéné : à 350° C le taux d'aldéhyde crotonique n'atteint que 12 % !

Les réactions d'accompagnement dont nous avons parlé jusqu'ici n'entrent pas en ligne de compte pour le cas de l'alcool crotyle.

En effet, il ne subit pas de déshydratation, et le crotonal n'est pas dismuté. Quant à la réaction de scission, son taux est très faible, à 350° C il est encore de 1,5 %.

Par contre, une nouvelle réaction d'accompagnement se révèle ici : l'hydrogénation de l'aldéhyde crotonique engendré.

Les taux de butanal produit sont portés en fonction de la température dans le Tab. 8. Le maximum (5 %) a été obtenu à 350° C.¹

A 400° il n'y a plus que 1 % de butanal. Il a sans doute subi la scission habituelle des aldéhydes, comme le prouve la montée rapide de la teneur en oxyde de carbone des gaz de réaction.

La déshydrogénation de l'alcool crotylique livre donc de précieux renseignements pour l'étude de l'action réciproque du groupe fonctionnel et de la double liaison 2-3.

Ce qui se résume de la façon suivante :

La présence de la double liaison augmente la stabilité de la fonction alcool primaire.

En outre, elle amène une particularité nouvelle qui est sa saturation spontanée par migration de l'hydrogène de la fonction alcool.

Ces constatations font déjà prévoir la difficulté de réaliser la réaction inverse, c'est-à-dire l'hydrogénation du crotonal en alcool crotylique.

En effet, ici, la pression partielle de l'hydrogène qui se réalise spontanément est de beaucoup inférieure à 1 atm. et est déjà suffisante pour hydrogéner la double liaison.

Cette constatation tend à montrer que la saturation par l'hydrogène des doubles liaisons se fait plus facilement que la formation de la fonction alcool primaire, par hydrogénation de la fonction aldéhyde.

Ceci est conforme au fait que, dans l'hydrogénation catalytique du crotonal, aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur, on obtient dans les conditions habituelles du Butanal pratiquement exempt de Buténol.

¹ L'analyse des produits de réaction qui présente des difficultés notables a été rendu possible par l'emploi d'une colonne Widmer.

Le 2 - éthyl - hénénol.

Parmi les alcools non saturés, le Buténol paraît occuper une place particulière, car le 2 - éthyl - hénénol se rapproche bien davantage de l'alcool saturé correspondant quant à l'accomplissement de la réaction de déshydrogénation.

Le tableau suivant en fait foi :

t° C	aldéhyde produit par déshydrogénation du 2 - éthyl - hénénol
250	10 %
300	24
350	52
t° C	aldéhyde produit par déshydrogénation du 2 - éthyl - hénanol
250	10 %
300	43
350	61

Bien que le même phénomène d'hydrogénation spontanée de l'aldéhyde non saturé constaté déjà pour le crotonal se produise ici à raison de 1 % à 300° C et 7 % à 350° C, il semble donc d'ores et déjà que le 2 - éthyl - hénénal se prête mieux à l'hydrogénation sélective en alcool non saturé que son analogue le crotonal.

Quant à la scission des aldéhydes engendrés, elle est plus forte que celle du crotonal, mais ceci est en accord avec le taux de déshydrogénation également plus élevé pour le 2 - éthyl - hénénol. Le taux de scission atteint 8 % à 350° C pour le 2 - éthyl - hénénal (dans les mêmes conditions celui du 2 - éthyl - hénanol était de 7 %).

Le méthoxybutanol.

Pour compléter l'étude de l'action des substituants, nous avons choisi le 3 - méthoxybutanol comme représentant des alcools substitués en position 3.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

En plus de la déshydrogénation, la libération du méthanol, aussi bien par l'alcool que par son aldéhyde, constitue une des réactions importantes.

La preuve que le simple chauffage sur cuivre du 3-méthoxybutanol libère du méthanol est formée par l'isolement de buténol dans les condensats. A 300°, 20 % du produit initial sont transformés en Buténol.

Le Tab. 9 montre la variation en fonction de la température du taux de 3-méthoxy-butanal. Un maximum est atteint à 300° C (18 %). Au-delà, la teneur en aldéhyde diminue rapidement (3 % à 350° C), conséquence de la scission en méthanol.

En effet, le taux de crotonal augmente fortement avec la température, il est de 31 % à 350° C. Si la formation d'alcool méthylique n'augmente pas, avec la température, dans une même mesure (il est de 20 % à 350° C, voir Tab. 9) c'est qu'il est déshydrogéné en formaldéhyde et scindé en oxyde de carbone et hydrogène. A 350° C la teneur en formaldéhyde des gaz de réaction est égale au 4 % du méthoxybutanol utilisé, celle de l'oxyde de carbone atteint 6 %.

Il n'a pas été possible d'obtenir plus de 18 % de 3-méthoxybutanal par déshydrogénation sur cuivre de cet alcool. Le rendement est limité par la scission de l'aldéhyde, en méthanol et crotonal, qui devient réaction principale avec l'accroissement de la température.

Il importe de souligner, dans cette étude du rôle exercé par la modification de l'état de saturation du carbone en position 2 sur la déshydrogénation, que la double liaison exerce une action stabilisante de la fonction alcool primaire beaucoup plus marquée que celle des alcoyles méthyle et éthyle.

Dans le cas du 3-méthoxybutanol, cette même constatation peut se faire jusqu'à 300° C.

Un autre exemple montrant l'importance de l'état de saturation du carbone en position 2 est le comportement à la déshydrogénation de l'alcool tétrahydro-furfurylique.¹

¹ Il est souligné dans la bibliographie de cet alcool (42) sa faible aptitude à subir la déshydrogénation. Nous avons tenu à faire la vérification expérimentale de ce fait, et obtenu sur cuivre le résultat suivant : 5 % d'aldéhyde à 430° C ! Dans les mêmes conditions l'alcool furfurylique livre 16 % de furfural.

Alcools secondaires aliphatiques

Les difficultés apportées à l'étude de l'équilibre alcool-aldéhyde par l'accomplissement simultané de plusieurs réactions, nous ont engagés à tenter d'atteindre cet équilibre avec les alcools secondaires. D'une part les alcools secondaires sont difficilement déshydratables, et d'autre part les cétones sont beaucoup moins soumises à la réaction de scission que les aldéhydes ; enfin la dismutation des cétones n'est pas possible.

Il est bien connu que la vitesse de déshydrogénation des alcools secondaires est de beaucoup supérieure à celle des alcools primaires. *Palmer et Constable* (57) fixent un rapport de 1 à 5. *Dunbar* (2) met cet effet sur le compte de la plus haute symétrie de la molécule, car, parmi les alcools secondaires, ce sont les symétriques qui donnent le meilleur rendement en cétones.

Comme dans le cas des alcools primaires, la bibliographie de la question accuse des divergences notables entre les différentes observations, ainsi qu'en témoigne le tableau suivant :

Propanol-2	310—335°C	71 %	sur cuivre-oxyde de chrome	<i>Dunbar</i> (2)
	275	92,8	cuivre (méthode statique)	<i>Rideal</i> (loc.cit.)
	260	92,6	cuivre	<i>Kagan</i> (84)
	300	79	cuivre	<i>B. holl.</i> 28606 (85).

Cette dernière citation permet peut-être de caractériser une de leurs causes : elle consisterait dans la façon de juger des résultats, suivant que l'on opère par dosage des cétones ou par mesure du volume des gaz ou par mesure de la pression totale, comme l'a fait *Rideal*.

Nous avons porté notre intérêt sur le cas du butanol - 2 qui, à l'expérience, a présenté une propriété très particulière.

La comparaison des taux de déshydrogénation de l'isopropanol et du butanol - 2 montre que, jusqu'à 300°, c'est le premier qui présente la tension de dissociation la plus grande (v. Tab. 10).

Ceci conduit à penser que l'aptitude réactionnelle du butanol - 2 comme réducteur d'aldéhyde dans la synthèse de *Meerwein-Ponndorf* devrait être moins favorable que celle du propanol - 2.

En réalité, le butanol - 2 s'avère plus efficace. Cette contradiction n'est qu'apparente.

Ces réactions s'effectuant à la température du reflux, l'emploi de cet alcool présente, sur le propanol - 2, l'avantage d'un gain de température d'environ 20°.

D'autre part le cuivre, vers les basses températures, ne révèle jamais convenablement l'équilibre de déshydrogénation des alcools.

Le nickel-Raney est beaucoup plus favorable, à ce point de vue, puisque en sa présence, à la température du reflux, le dégagement d'hydrogène est environ 3 fois plus grand chez le butanol - 2 que dans le cas du propanol.¹

Cette observation, qui met bien en évidence l'influence de la température et celle du catalyseur, explique clairement pourquoi le butanol - 2 est si avantageux dans la réaction de *Meerwein-Ponndorf* (voir chapitre « Préparation des alcools non saturés »).

Conformément à leur nature d'alcool secondaire, l'accomplissement des réactions d'accompagnement est véritablement négligeable.

Seul celui de la réaction de scission est perceptible.

Le taux de scission de l'isopropanol atteint 3 % à 300° C, celui de l'isobutanol 1 % dans les mêmes conditions.

Au point de vue thermodynamique, le comportement du butanol - 2 présente un intérêt particulier, puisque la participation des réactions secondaires est très faible dans sa déshydrogénation sur cuivre.

On peut envisager que l'application du mode opératoire que nous avons utilisé systématiquement permettrait, moyennant quelques perfectionnements, d'obtenir la valeur du log Kp de son équilibre de déshydrogénation avec une précision satisfaisante.

Quant à l'isopropanol, il est intéressant de comparer aux nôtres, les résultats de *Rideal*², obtenus par la méthode statique.

¹ *Paul* (103) donne les valeurs suivantes :

isopropanol	29 %	isobutanol	89 %.
-------------	------	------------	-------

² Voir introduction.

La méthode statique, conformément à la stabilité de l'acétone, a donné des résultats qui sont certainement assez bons, comme le montre d'ailleurs le calcul de la chaleur de déshydrogénation pour les divers intervalles de température en appliquant la formule de l'isochore de *van't Hoff*, ceci à partir de 200°.

Nous pensons cependant que vers les hautes températures, les degrés de dissociation obtenus sont un peu trop grands, par suite de la formation d'oxyde de carbone, tandis que, entre 200 et 250°, par suite de la grande durée du temps de contact, les valeurs obtenues doivent assez bien correspondre à la réalité.

La méthode dynamique par contre, au-dessus de 250°, donne des résultats plus exacts. A 275°, la valeur du degré de dissociation est certainement plus près de 80 % que de la valeur de 92,8 % obtenue par *Rideal*.

Francke (loc. cit.) a proposé une valeur numérique de l'énergie libre standard de l'équilibre de déshydrogénation de l'isopropanol.

En l'utilisant pour calculer l'entropie standard de l'acétone, on trouve pour le degré de dissociation les valeurs suivantes :

t° C	α en %
200	20
250	52
275	67

Elles sont inférieures aux valeurs expérimentales de *Riedal* et aux nôtres, tout en ayant un ordre de grandeur acceptable, si l'on tient compte du caractère approximatif du calcul qui les fournit.

Il est regrettable que les données thermodynamiques connues actuellement ne permettent pas de montrer si le degré de dissociation du propanol normal est plus grand ou plus petit que celui de l'isopropanol.

Le calcul, effectué avec les constantes thermodynamiques de l'état liquide standard en extrapolant aux températures étudiées expérimentalement, tend à montrer que l'isopropanol a un degré de dissociation plus faible que le propanol normal, alors que l'expérience nous montre le contraire.

Nous pensons voir ici un exemple, où l'expérience directe est un guide plus sûr que le recours aux calculs d'équilibre sur la base des données thermodynamiques actuellement publiées.

TABLEAU 8

Déshydrogénation du buténol - 1.
(Vitesse d'introduction 0,15 cc/min.)

	250°	275°	300°	325°	350°	375°	400° C
Taux de crotonal	0,5%	5,5%	9%	10%	12%	16,5%	29%
Taux de butanal	—	—	1	3,5	5	4	1
Taux de scission	—	—	0,5	—	1,5	3,5	9

TABLEAU 9

Déshydrogénation du 3-méthoxy-butanol - 1
(Vitesse d'introduction 0,20 cc/min.)

	250°	275°	300°	325°	350° C
Taux de 3-méthoxy-butanol - 1	5%	14,5%	18%	16%	3%
Taux de crotonal	6	8	12	18,5	31
Taux de buténol - 1	12	18	20	19	12,5
Taux de méthanol	10	16,5	20	20,5	20

TABLEAU 10

Déshydrogénation des alcools secondaires saturés à chaîne droite

Alcool	Vitesse d'introduction	Taux de cétone			
		250°	275°	300°	340° C
Propanol - 2	0,20 cc/min.	77%	80,5%	76%	—
Butanol - 2	0,20	32,5	52	72%	92,5%

Les remarques de la page 48 concernant les tableaux 1 à 3 sont également valables pour les tableaux 8 à 10.

Préparation des alcools à chaîne ramifiée et des alcools non saturés

Les alcools à chaîne ramifiée dont nous avons étudié la dés-hydrogénation ont été synthétisés en appliquant le principe suivant :

Nous avons préparé par aldolisation, suivie de crotonisation, l'aldéhyde non saturé dont l'hydrogénation a fourni l'alcool désiré.

Pour réaliser ce cycle de préparation nous avons bénéficié de l'expérience acquise à notre Institut dans ce domaine. D'autre part nous y avons également trouvé les matières de départ en quantité abondante. Ceci a simplifié notablement notre travail.

Dans les condensations de deux aldéhydes différents, l'évolution est en général conforme à la règle de *Lieben* (41,44).

Mais si les aldéhydes utilisés ont l'un et l'autre une chaîne à plusieurs atomes de carbone, la réaction ne se fait pas dans un sens unique. La condensation mixte : aldéhyde propionique et aldéhyde butyrique, a présenté un cas intéressant, par la complication du mélange d'aldéhydes auquel il a conduit.

La séparation s'est réalisée assez facilement en utilisant une colonne à fort pouvoir de fractionnement et grâce au fait que les matières de départ étaient en quantité abondante.

Les hydrogénations ont été effectuées en autoclave vers 50 kg/cm² en présence de nickel-Raney.

Nous avons constaté ici que la saturation de la double liaison se fait à une température d'une cinquantaine de degrés inférieure à celle de l'hydrogénation de la fonction carbonyle.

Voici les particularités essentielles se rapportant à ces préparations :

a) *Aldol propion-acétique.*

2 moles d'aldéhyde propionique et 8 moles d'aldéhyde acétique fraîchement distillés sont refroidis à -4° par un mélange glace-sel dans un récipient d'aluminium, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre, d'un entonnoir à robi-

net et d'un tube de verre permettant l'introduction de gaz d'éclairage exempt de CO_2 , afin d'éviter la présence d'air.

Quelques gouttes de thymolphthaléine sont ajoutées au milieu réactionnel, afin d'en contrôler l'alcalinité qui doit correspondre à un pH d'environ 10.

32 ccm. de soude caustique à 20 % sont introduits par petites portions (3-4 ccm.) en l'espace d'une heure et demie. La température oscille entre 3 et 7°, sauf au début de la réaction, où une poussée de température difficilement enrayable la conduit jusqu'à 30°.

Des essais comparatifs ont montré que cette élévation de température de courte durée ne nuisait en rien au rendement.

La masse de réaction est ensuite versée dans 100 ccm. d'acide sulfurique à 20 %. La couche huileuse est lavée à l'eau, les eaux de lavage sont extraites à l'éther et le produit d'extraction ajouté à la masse principale.

Par distillation, on obtient directement l'aldéhyde tiglique (2-méthyl-buténal), avec un rendement de 55 %, le reste étant formé principalement par des résines à côté d'une faible quantité de produits de départ.

L'aldéhyde obtenu est hydrogéné en présence de nickel-Raney sous une pression de 10 à 50 atmosphères. En élevant lentement la température au cours de cette hydrogénation, on observe un premier palier à 120°, correspondant à l'hydrogénation de la double liaison, et un deuxième à 190°, correspondant à l'hydrogénation du groupe carbonyle.

Constantes du 2-méthyl-butanol—1 P.E. 128—129°,

$$D_{20,5}^{20} 0,8196, \quad R_M = 26,5$$

$$n_D^{20} 1,4075. \quad (\text{calc. } 26,8).$$

Complément : L'aldéhyde propionique nécessaire a été préparé par déshydrogénation de l'alcool propylique dans un appareil à production continue du type classique.

b) *Aldol butyr - acétique.*

Opérant comme précédemment sur 2 moles d'aldéhyde butyrique et 8 moles d'aldéhyde acétique, nous avons obtenu le 2 - éthyl - buténal avec un rendement de 59 %.

Au cours de l'hydrogénation au nickel-Raney, il a été noté un premier palier à 125° (éthyl - butanal) et un second à 185° (éthyl - butanol).

Le 2 - éthyl - butanol - 1 obtenu a les propriétés suivantes :

P. E.	145 — 146°	
D ²¹	0,8330,	R _M = 31,2
n _D ²⁰	1,4213	(calc. 31,4)

c) *Aldol propion - butyrique.*

Dans l'appareillage utilisé précédemment, on mélange 3 moles d'aldéhyde butyrique et 6 moles d'aldéhyde propionique refroidis par un courant d'eau.

100 cm. de soude caustique normale sont introduits par petites portions, il se produit une élévation de température d'environ 30°.

Lorsque le milieu réactionnel est revenu à la température du bain d'eau, une nouvelle portion de soude caustique (250 cm.) est introduite rapidement, sans qu'une nouvelle élévation de température appréciable se remarque.

Le bain est alors remplacé par un chauffage électrique et la température de la masse augmentée graduellement. Après une dizaine d'heures, elle atteint la température d'ébullition de l'eau, la réaction est terminée.

Le bilan est alors le suivant :

- 11,5 % de résines,
- 29 % de 2 - méthyl - penténal, produit par condensation de l'excès de propanal sur lui-même,
- 15,5 % de 2 - éthyl - hénénal obtenu par condensation du butanal sur lui-même, ceci malgré l'excès de propanal,
- 20 % de 2 - méthyl - hénénal,
- 24 % de 2 - éthyl - penténal.

La règle, suivant laquelle c'est le groupe méthylène en position 2 de l'aldéhyde butyrique qui aurait dû prendre seul part à la réaction, est mise en défaut par la forte réactivité du groupe méthylène du propanal, qui participe aussi à la condensation.

Les constantes physiques des deux derniers aldéhydes isomères ne sont, à notre connaissance, pas cités dans la littérature chimique (sauf leurs points d'ébullition).

2 méthyl — hénéal :	PE ₁₃	54—55°,	D ²⁰	0,8530,	n _D ¹⁸	1,4496.
2 — éthyl — pentenal :	PE ₁₃	51—52°,	D ¹⁹	0,8540,	n _D ¹⁸	1,4486.

Les alcools correspondants présentent les constantes suivantes :

2 — méthyl — hénanol :	PE ₁₂	73—74°,	D ¹⁸	0,8295	n _D ¹⁹	1,4255.
2 — éthyl — pentanol :	PE ₁₂	69—70°,	D ¹⁸	0,8290	n _D ¹⁹	1,4260.

Préparation des alcools non saturés

L'hydrogénation catalytique d'aldéhydes non saturés en présence de nickel est tout à fait défavorable à l'obtention de l'alcool non saturé correspondant.

Dans la fabrication technique du Butanol, ou du Butanal, on ne réussit pas à isoler du Buténol. Ceci est la conséquence du fait que la saturation de la double liaison, en présence de nickel, se fait toujours à une température très sensiblement plus basse que celle de l'hydrogénation de la fonction carbonyle.

Par contre la réaction de *Meerwein-Ponndorf* se prête commodément à l'obtention des alcools non saturés.

Son principe appliqué à la préparation du Buténol-2 a demandé, cependant, une mise au point dont nous résumerons les particularités.

Cette technique convenablement adaptée nous a permis également la synthèse du 2 - éthyl - hénéol.

a) Préparation du Buténol-1.

Les procédés d'application de la méthode de changement de groupes fonctionnels ne font certes pas défaut dans la bibliographie chimique. Certains détails, pourtant, méritent l'attention, car la description de cette réaction présente, selon les auteurs, quelques divergences.

Ainsi la préparation de l'isopropylate d'aluminium ne nécessite aucune autre addition que le chlorure mercurique, dans une proportion de 2,5 % du poids d'aluminium, si les produits de départ sont parfaitement secs. Si c'est bien le cas, la réaction a déjà lieu à froid, mais demande alors, évidemment, une augmentation du temps de réaction. Une quantité plus grande de chlorure mercurique peut compenser un défaut de siccité des produits de départ !

Le très fort excès d'alcool isopropylique généralement préconisé n'est pas nécessaire : pour 20 g. d'aluminium, 200 ccm. d'alcool suffisent. Une fois l'alcoolate formé, la nouvelle addition d'alcool ne dépassera pas 200 ccm.

La quantité d'aluminium ci-dessus permet de réduire 1 ½ mole de crotonal. Pour l'introduction de celui-ci, il est très avantageux de l'effectuer goutte à goutte, sous agitation mécanique. La formation des produits secondaires en est diminuée.

Une fois la distillation de l'acétone terminée, il est préférable de procéder à la destruction de l'aluminate dans l'eau plutôt que dans l'acide sulfurique. Verser la masse réactionnelle, après refroidissement, dans l'eau, et non pas l'inverse, si l'on veut pouvoir filtrer sans difficultés l'hydroxyde d'aluminium engendré. Auparavant il est recommandable d'agiter le tout mécaniquement quelques heures, pour parfaire la destruction de l'aluminate.

Après séparation de la couche huileuse, extraire la phase aqueuse à l'éther et ajouter le produit d'extraction à la masse principale.

Le rendement en alcool crotylique est de 54 % ; il présente les constantes suivantes :

$$\text{PE}_{725} \quad 120-121^\circ, \quad D^{17} \quad 0,8459, \quad n_D^{17} \quad 1,4253. \quad R_M = 21,7 \quad (\text{calc.} : 21,7).$$

b) Préparation du 2-éthyl-héxénol.

De premiers essais avec l'alcool isopropylique n'ayant pas mené à des résultats satisfaisants, une nouvelle tentative fut effectuée avec l'alcool butylique secondaire.

Une utilisation de cet alcool avec le crotonal avait montré que son emploi permettait de réduire de moitié le temps de réaction.

Ce fait doit avoir une certaine importance dans le cas du 2-éthyl-héxénal, car lors de l'emploi de l'alcool isopropylique, ce sont surtout des produits lourds que nous avons obtenus, malgré une importante formation d'acétone, signe certain de changement de groupe fonctionnel.

Le rendement de la réduction du 2-éthyl-héxénal selon le mode opératoire ci-dessus, mais avec le butanol-2, n'a pas dépassé 31 %. Il faut voir, probablement, la cause de ce faible rendement dans la constitution de l'aldéhyde de départ.

Les constantes de l'alcool obtenu — 2-éthyl-héxénol — ont un certain intérêt, puisque, à notre connaissance, il n'est nulle part décrit dans la littérature chimique.

PE₁₁ 85—86°, D^{15,5} 0,8520, n_D^{15,5} 1,4580, R_M 40,7 (calc. : 40,2).

CHAPITRE. II

Comportement des aldéhydes purs vis à vis des catalyseurs de déshydrogénation

La réaction de scission, génératrice d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures qui, notamment aux températures élevées, compliquent la déshydrogénation des alcools, a pour origine une altération des aldéhydes.

Les données bibliographiques à son sujet sont peu nombreuses.

Dans nos recherches concernant les alcools, nous avons mis en évidence l'importance particulière de cette réaction de scission dans le cas du butanol.

Il était d'un intérêt tout spécial, pour cette raison, d'examiner expérimentalement le comportement du butanal en fonction de la température sur les « contacts » métalliques.

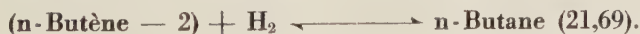
Kusnezow (94) a déjà fait cette étude dans le cas du Palladium à 200° C. Ses résultats uniquement qualificatifs se bornent à signaler une formation abondante de propane, accompagnée d'hydrogène et de monoxyde de carbone.

En outre *Staveley* et *Hinschelwood* (95) ont observé la présence de radicaux libres dans un domaine de température (500 à 600°) situé au-delà de celui de nos recherches.

Avant de procéder à notre étude expérimentale, nous avons espéré parvenir à mesurer les concentrations d'équilibre



et mettre en évidence l'influence de la présence de la fonction aldéhyde sur la réactivité de la double liaison par comparaison avec les valeurs bien connues de l'équilibre



Nous nous sommes assez rapidement rendu compte que l'étude de ce problème par cette voie était impossible, précisément par le fait de l'importance de la réaction de scission.

D'autre part, comme nous avions l'intention dans notre thèse de préciser les conditions de l'hydrogénation sélective de la fonction aldéhyde chez les molécules à double liaison en position 2-3, nous avons tenu à étudier un peu plus complètement que nos prédécesseurs l'évolution de quelques aldéhydes soumis à l'action de « contacts » formés de métaux divisés.

Nous avons effectué de nombreux essais d'orientation, et nous avons fixé notre choix sur l'emploi du platine. Nous avons délibérément laissé de côté le cuivre dont l'action catalysante est trop faible.

De même nous n'avons pas pris en considération le nickel dont la propension à catalyser la scission des aldéhydes est bien connue, car notre but était d'obtenir du crotonal à partir du butanal et non pas de préciser les conditions optima de la réaction de scission.

L'appareil utilisé a consisté en un four électrique, formé d'un tube de cuivre de 2 cm. de diamètre intérieur, rempli de catalyseur.¹

Il est construit de façon à présenter une zone de 60 cm. de longueur à température suffisamment constante ($\pm 3^0$). A 300⁰ par exemple, la durée de séjour dans la zone de réaction est d'environ 3,5 minutes à la vitesse d'alimentation en Butanal de 0,1 cc liquide/minute.²

Tous nos essais ont été effectués conformément aux prescriptions décrites dans l'introduction à la partie expérimentale (Chap. I).

Action du platine divisé sur la vapeur de butanal

L'analyse des gaz de réaction et du condensat met en évidence que la réaction principale dès 170⁰ est la scission de l'aldéhyde.

Parallèlement, il y a déshydrogénation.

¹ Le platine est dispersé sur pierre ponce (grain de 1-2 mm. d'arête) par réduction conformément à la méthode préconisée par Lœw.

² Méthode de calcul, voir introduction à la partie expérimentale.

Le tableau suivant résume nos résultats :

t°C	Crotonal	Aldéhyde scindé	Hydrocarbures éthyléniques
170	0 ‰	2 ‰	1 ‰
200	0	5	3
220	12	28	19
235	5,5	33	21
270	0	64	47,5

Ces valeurs s'entendent pour une vitesse d'introduction de 0,1 cc/' dans nos conditions d'expérience.¹

Il importe de savoir si la production d'hydrocarbures éthyléniques se fait à partir du crotonal ou si, au contraire, c'est au détriment du propane qu'elle se produit.

Nous avons examiné dans ces mêmes conditions l'évolution de la vapeur de Crotonal pure, et obtenu les valeurs suivantes :

t°C	aldéhyde scindé	hydrocarbures éthyléniques
190	5 ‰	4 ‰
230	7	6
280	7,5	5,5

Il en résulte clairement que le butanal subit comme altération primaire et principale la scission en oxyde de carbone et propane. La déshydrogénation observée se fait au détriment du carbure saturé.

Le crotonal manifeste dans ces conditions une stabilité relative beaucoup plus grande que le butanal, comme conséquence de la présence de la double liaison en 2-3.

On peut expliquer assez facilement la disparition du crotonal formé à partir du butanal, dans l'intervalle 220 - 235°, par le fait qu'il est hydrogéné en Butanal, ceci étant la conséquence de l'accroissement de la pression partielle d'hydrogène au voisinage du catalyseur par suite de la formation de propène. Pour la même raison, une partie de cet hydrogène transforme le butanal en butanol.

¹ C'est la vitesse donnant le taux de crotonal le plus élevé.

Nous en avons dosé à 270° jusqu'à 7,5 % dans le condensat.

La stabilisation de la fonction aldéhyde, par substitution en position 2, a été mise en évidence également chez le 2-éthyl-héxanal.

Voici les résultats des dosages du condensat après passage sur platine ¹ :

t°C	aldéhyde scindé	aldéhyde déshydrogéné en 2-éthyl-héxenal	aldéhyde hydrogéné en 2-éthyl-héxanol
200	0,5 %	9 %	6 %
250	3	14	3
275	6,5	22,5	0,5

L'augmentation de stabilité de la fonction aldéhyde par la substitution en position 2 est bien mise en évidence.

En outre, au cours de la déshydrogénation en 2-3, il se forme du 2-éthyl-héxanol dont la teneur décroît quand la température s'élève.

Dans l'ensemble de nos recherches sur l'équilibre aldéhyde-alcool, il apparaît que le butanal présente une instabilité caractéristique.

Les aldéhydes à chaîne droite à plus de 4 atomes de carbone ne sont pas courants.

Disposant d'un échantillon d'héptanal pur, nous l'avons également soumis à l'action du platine divisé. Nous avons obtenu les valeurs suivantes :

t°C	aldéhyde scindé	hydrocarbures éthyléniques
200	3 %	3 %
230	15	12
250	32	20
260	40	25

¹ Vitesse d'introduction : 0,18 cc/. Dans les condensats, la fonction carbonyle a été dosée par la méthode à l'hydroxylamine ; la double liaison et le groupe hydroxyle l'ont été selon les méthodes exposées au chapitre qui leur est consacré.

Remarque : la formation d'aldéhyde non saturé n'a pas été observée.

Chez ce composé, à chaîne droite de plus de 3 atomes de carbone, on retrouve bien l'instabilité caractéristique des molécules non substituées en position 2.

Elle est du même ordre de grandeur que celle du butanal.

En résumé, le fait le plus intéressant observé dans cette étude est d'avoir constaté que, si la scission de la fonction carbonyle chez les aldéhydes dépend de la longueur de la chaîne carbonée, il ne s'agit cependant que d'une expression nouvelle du rôle joué par l'état de saturation du carbone en position 2 sur la stabilité de cette fonction.

Méthodes d'analyse

Les mélanges fournis par les hydrogénations et les déshydrogénations, dont les compositions ont fourni les éléments de nos résultats ont été, dans les cas où les exigences de l'analyse le rendaient nécessaire, séparés par distillation fractionnée.

Une colonne Widmer, à spirale de 20 cm. nous a rendu de grands services.

D'autre part, souvent le dosage immédiat des groupements fonctionnels, sur les condensats, a suffi pour donner une image précise de leur composition.

Comme il s'agissait assez systématiquement de dosages d'alcool, d'esters, d'aldéhydes ou cétones et de doubles liaisons, les méthodes suivantes ont été utilisées :

a) *Dosage de la fonction carbonyle.*

Dans le cas de mélanges solubles dans l'eau, il a été fait usage en règle générale de la méthode de *Ripper* (53). Nous avons utilisé

pour cela un mode opératoire éprouvé depuis longtemps dans notre laboratoire.

100 mgr. d'aldéhyde se dosent, dans un mélange du type de ceux que nous avons rencontrés dans nos recherches, très facilement avec une précision de ± 1 mgr.

Dans le cas de mélanges ne formant pas de solutions homogènes dans l'eau, nous avons utilisé la méthode à l'hydroxylamine (54), suivant un mode opératoire qui a fait ses preuves dans notre laboratoire. Le dosage appliqué à un échantillon contenant 100 mgr. d'aldéhyde, permet d'en retrouver la teneur à ± 2 mgr.

b) *Dosage des esters et des acides carboxyliques.*

Nous avons appliqué ici les méthodes habituelles de l'analyse des corps gras.

c) *Dosage de la fonction alcool.*

Nous l'avons effectué sur nos mélanges par utilisation de l'acétylation en milieu de pyridine.

Le mode opératoire est celui de l'Union internationale pour l'étude des matières grasses et huiles essentielles.

d) *Dosage des doubles liaisons.*

Le dosage par la méthode de l'indice d'iode suivant la technique classique de l'analyse des huiles n'est pas utilisable. L'expérience montre que la présence de la fonction aldéhyde au voisinage immédiat de la double liaison rend la fixation de l'iode très incomplète.

Une difficulté semblable rend inutilisable la fixation de brôme par la double liaison, suivant le mode opératoire préconisé par Hanus (56).

Incidemment nous avons constaté que ce n'est pas seulement la localisation de la fonction carbonyle au voisinage de la double liaison qui rend le résultat erroné, mais également celle de la

fonction alcool primaire, comme l'a montré le comportement du Buténol !

Par contre, la méthode de bromuration de *Winkler-Dubowitz* (55) nous a donné des résultats satisfaisants dans le cas de mélanges solubles dans l'eau.

Il faut cependant déterminer par quelques essais d'orientation la durée d'action du mélange bromurant au voisinage de 10° C.

Dans le cas des mélanges incomplètement solubles dans l'eau, la méthode de *Kauffmann* (58) nous a donné des résultats satisfaisants.

CHAPITRE III

Hydrogénation sélective d'aldéhydes non saturés en alcools correspondants

Introduction.

La déshydrogénation des alcools non saturés nous a donné une première image de l'affinité respective de la double liaison et du groupe carbonyle pour l'hydrogène, puisque nous avons observé la saturation partielle de la double liaison au cours de la déshydrogénation de la fonction alcool.

Il importe maintenant, dans le cadre du cycle envisagé dans l'introduction, de préciser cette notion par l'étude systématique de l'hydrogénation sélective des aldéhydes non saturés en alcools correspondants.

Jusqu'à ces dernières années, cette réaction était considérée comme impossible : l'hydrogène, en présence des catalyseurs connus jusqu'alors, faisait montre d'une vitesse de réaction beaucoup plus grande avec la double liaison qu'avec le groupe carbonyle, et cela d'autant plus que la double liaison était plus proche du groupe carbonyle (96).

La récente découverte de catalyseurs aptes à renverser dans une certaine mesure l'ordre de réactivité de ces deux « centres » de la molécule permet aujourd'hui de reprendre sur une nouvelle base l'étude du comportement réciproque du groupe carbonyle et de la liaison 2-3 vis-à-vis de l'hydrogène.

Trois brevets de la *Deutsche Gold und Silberscheideanstalt* (108-110) revendiquent « un procédé de transformation catalytique de composés carbonyliques non saturés en 2-3, en composés hydroxylés correspondants, consistant à faire passer les aldéhydes non

saturés, en présence d'hydrogène, sous pression élevée, sur des catalyseurs renfermant du cadmium » ¹.

L'hydrogénation peut avoir lieu en phase gazeuse ou liquide, mais la pression serait un facteur essentiel de succès : il est prescrit de la maintenir entre 100 et 300 atm. L'acroléine, les aldéhydes crotonique et cinnamique, la méthyl-vinyl-cétone seraient transformés par ce procédé en alcools non saturés correspondants.

La littérature chimique ne donne qu'un autre exemple de réduction catalytique sélective d'aldéhyde aliphatique non saturé en alcool correspondant.

Mais il s'agit là d'un tout autre procédé catalytique : l'ordre d'hydrogénation communément établi entre le groupe carbonyle et la double liaison est renversé par la présence de sels minéraux dans le catalyseur.

Tuley et Adams (60, 97) obtiennent, à partir de crotonal, de l'alcool crotylique mélangé à du butanol, avec un catalyseur au noir de platine souillé par du chlorure ferreux et de l'acétate de zinc, et sous une pression de 2-3 atmosphères.

L'influence des adjuvants salins sur le phénomène d'hydrogénation n'a pas encore été systématiquement étudiée, seul un travail de *Komatsu et Mitsui* (61) pose quelques jalons dans ce nouveau domaine de la catalyse.

Comparant le styrolène et l'acétophénone soumis chacun pour soi à l'hydrogénation, ces auteurs fixent d'abord l'influence du catalyseur métallique pur, et trouvent le même ordre d'activité décroissante pour l'hydrogénation de la double liaison et celle de la fonction carbonyle.

Dans la suite Ni, Cu, Zn, Al, Mg, le maximum d'activité a lieu avec le nickel et le minimum avec le magnésium.

Par contre, les sels ajoutés au nickel exercent une influence très différente selon la nature de la fonction à hydrogéner. Ainsi

¹ Le cadmium, ainsi que le zinc, avaient déjà été cités auparavant comme agent d'hydrogénation de composés carbonylés possédant une chaîne du type oléique, en alcools non saturés correspondants (111-120).

pour la double liaison entre atomes de carbone, l'ordre d'activité décroissant est le suivant : Cu, Mg, Al, Zn (chlorures), et, pour la liaison carbonyle : Zn, Cu, Mg, Al (chlorures).¹

Partie expérimentale

L'appareil employé pour les hydrogénations est une bombe d'acier de 370 cm., agitée mécaniquement et chauffée au gaz. La pression d'hydrogène peut atteindre un maximum de 55 atm., celle d'expérience varie entre 20 et 50 atm.

Les premiers essais ont porté sur l'application du procédé d'hydrogénation sélective avec un catalyseur renfermant du cadmium.

Ces essais ont fait constater l'effet inhibiteur du cadmium sur le catalyseur d'hydrogénation.² Employé en mélange équiatomique avec du nickel ou du palladium, le cadmium ne permet pas d'hydrogéner le 2-éthyl-héxénal, malgré une température de 280° et une pression de 55 atmosphères.

Ne disposant pas d'un appareil permettant l'emploi de hautes pressions décrites par le brevet allemand, nous nous sommes tournés vers l'étude de l'influence des additions salines sur l'hydrogénation d'aldéhydes non saturés.

Tuley et *Adams* n'indiquent pas le taux de formation d'alcool crotylique obtenu avec le crotonal sur le catalyseur de platine, additionné de sels de fer et de zinc. Reprenant leurs expériences³, nous avons isolé par distillation fractionnée :

18 % d'alcool crotylique,
16 % d'aldéhyde butyrique,

¹ La théorie des additions salines n'est encore qu'ébauchée. Les explications proposées convergent vers l'hypothèse de la formation de complexes entre les sels et le corps de départ (61, 62). L'existence de combinaisons chlorure de palladium-aldéhyde ou cétone est bien connue (78, 79).

² Cette constatation n'est pas nouvelle (voir 17, 18, 20).

³ La quantité de sel nécessaire est pesée, mise en solution dans de l'eau distillée, puis ajoutée au platine au moment de son emploi. Celui-ci a été préparé selon la méthode de Lœw (voir plus haut). Nous avons opéré de la même façon pour les catalyseurs cités plus loin.

4 % de butanol,
et 60 % de résines,

ceci sous une pression de 30 à 50 atmosphères d'hydrogène et à une température de 180°.

Cet essai nous a enclin à ne plus faire usage du platine comme catalyseur, parce que son pouvoir hydrogénant dépend de réoxydations préalables. De plus, le fort taux de résines obtenu montre que le crotonal ne supporte pas de telles conditions. Nous l'avons remplacé par le 2-éthyl-héxénal.¹

Le choix de cet aldéhyde découle encore du fait constaté plus haut, que le 2-éthyl-héxénol se prête plus facilement à la déshydrogénation que l'alcool crotylique.

Catalyseurs au palladium

Une expérience de *Skita* nous a enclin à porter notre choix sur ce catalyseur : hydrogénant le 2-méthyl-penténal sur palladium cet auteur a obtenu, à côté de 90 % d'aldéhyde saturé, 10 % de 2-méthyl-penténol (96).

Le palladium utilisé ici a été obtenu par précipitation de l'hydroxyde, sans support, et réduction dans le milieu réactionnel, à température ordinaire et sous une pression de 5 à 10 atm. d'hydrogène.

Employé seul, le palladium permet déjà une hydrogénation partiellement sélective : à 120°, avec 0,32 g. de palladium, ½ mole de 2-éthyl-héxénal est hydrogénée jusqu'à absorption de 0,2 mole d'hydrogène (40 %). 10 % de 2-éthyl-héxénol (appelé désormais, par abréviation, simplement héxénol) sont titrés par dosage des doubles liaisons et des groupes —OH, résultat confirmé par distillation fractionnée.²

¹ Le chauffage à volume constant de cet aldéhyde, pendant 6 heures, à une température de 220° C ne présente qu'un très faible taux de résines, env. 5 %. Dans les mêmes conditions le crotonal livre 85 % de produits lourds !

² L'analyse du mélange de réaction se fait de la façon suivante : le dosage des groupes —OH donne la teneur en 2-éthyl-héxénol, car la distillation

Si l'hydrogénation est poursuivie jusqu'à absorption de 0,37 mole d'hydrogène (74 %), le rapport hénénol/hénanal s'abaisse à 0,175 ; après absorption de 0,5 mole d'hydrogène (100 %), il n'est plus que de 0,14.

La valeur du rapport hénénol / hénanal diminue donc avec la progression de l'hydrogénation.

Addition de sels de fer.

Une addition de fer, sous forme de chlorure ferreux, élève légèrement le rendement en hénénol : hydrogéné à 100 % de la théorie, le 2-éthyl-hénénal, sur un catalyseur au palladium additionné de fer ferreux, donne les résultats suivants :

Rapport atomique Fe/Pd	Rapport- $\frac{\text{héxénol}}{\text{héxanal}}$	t°C	temps (pour 1 mole d'hydrogène absorbé)
0	0,14 ¹	120	6 h.
1/18	0,18	120	6 h.
1/9	0,22	120	6 h.
1/6	0,24	150	8 h.

fractionnée nous a prouvé l'absence de 2-éthyl-héxanol, tant que l'hydrogénation ne dépasse pas 100 % (une mole d'hydrogène absorbée par une mole de 2-éthyl-héxanol). En soustrayant cette valeur du nombre des doubles liaisons, on obtient la teneur en 2-éthyl-héxenal. Quant au 2-éthyl-héxanol, il est dosé à l'hydroxylamine, en tenant compte de la quantité de 2-éthyl-héxenal déjà obtenue.

¹ Voir paragraphe précédent.

Le rapport hénéol / hénal croît avec l'élévation du rapport Fe/Pd (augmentation de la proportion de sels ferreux), mais l'effet inhibiteur des sels de fer se fait sentir dès que le rapport Fe/Pd atteint la valeur de 1/6. A ce moment, pour fixer une mole d'hydrogène, la température de réaction doit augmenter et la durée de réaction est allongée.

Addition de sels de cadmium.

L'addition de sels de cadmium ($\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{aq}$) donne à peu de chose près les mêmes résultats que celle de fer ferreux, ainsi qu'en témoigne le tableau de valeurs suivant :

Fe/Pd	$\frac{\text{hénéol}}{\text{hénal}}$	$^{\circ}\text{C}$	temps
1/18	0,17	120	6 h.
1/9	0,21	120	6 h.

En résumé, le palladium qui permet l'hydrogénation simultanée de la double liaison et du groupe carbonyle, le fait cependant à des vitesses différentes, offrant la possibilité de favoriser une des composantes de réaction.

Une addition de sels de métaux lourds (fer et cadmium) en une proportion mesurable expérimentalement, augmente dans une mesure appréciable la vitesse d'hydrogénation du groupe carbonyle.

Il importait de vérifier, si l'action spécifique des sels de fer et de cadmium réapparaît en présence d'un catalyseur comme le nickel, ne présentant aucune spécificité pour l'hydrogénation du groupe carbonyle.

Catalyseurs au Nickel-Raney

Addition de sels de cadmium.

Nos expériences nous ont tout d'abord montré la très grande sensibilité de l'action catalysante du nickel aux additions de sels de métaux lourds, spécialement du cadmium.

En effet, pour un rapport atomique $\text{Cd} / \text{Ni} = 1/60$, une élévation de température de 100° est nécessaire pour effectuer l'hydrogénation à une vitesse à peu près égale à celle qu'on observe avec le nickel - Raney pur.

Si ce rapport est abaissé à $1/250$, l'élévation de température nécessaire est encore de 25° .

Une addition plus faible de sels de cadmium ($\text{Cd} / \text{Ni} = 1/500$) ne modifie plus la vitesse d'hydrogénation relativement à celle du nickel pur.

Nos expériences sont résumées dans le tableau suivant :

Cd / Ni	hénéol / hénanal	$t^{\circ}\text{C}$	temps de réaction pour 1 mole d'hydrogène absorbé
1/1000	0,11	100	6 h.
1/500	0,31	100	6 h.
1/250	0,25 ¹	125	8 h.

L'action sélective des sels de cadmium tend donc à disparaître avec l'apparition de leur effet inhibiteur.

Addition de sels de fer.

Nous avons obtenu à peu de chose près les mêmes résultats par addition de sels ferreux ; voici ces valeurs :

Fe / Ni	hénéol / hénanal	$t^{\circ}\text{C}$	temps de réaction pour 1 mole d'hydrogène absorbé
1/180	0,15	100	6 h.
1/60	0,30	110	6 h.
1/30	0,22	150	8 h.

Il faut noter que la proportion optimum de l'addition saline est beaucoup plus grande pour le fer que pour le cadmium.

Le catalyseur au nickel additionné de chlorure de cadmium

¹ Comme il a déjà été observé à la page 79, le rapport hénéol / hénanal diminue avec la progression de l'hydrogénation. Ainsi, pour ce catalyseur Cd / Ni ($= 1/250$), il est encore de 0,8 après absorption de 0,25 mole d'hydrogène (25 %).

ou de fer est donc le meilleur catalyseur d'hydrogénation sélective d'aldéhydes non saturés en alcools non saturés que nous ayons étudié.

En résumé, nos recherches effectuées en phase liquide, ont permis de mettre en évidence quelques relations importantes concernant le problème de la spécificité dans l'hydrogénation catalytique.

La technique que nous avons adoptée présente un défaut en l'état actuel de la connaissance des facteurs conférant aux métaux un pouvoir d'hydrogénation spécifique.

En effet, comme les solutions imparfaites que nous avons trouvées ne déterminent qu'une différence de vitesse et non un blocage dans une direction déterminée, il eut été judicieux d'opérer avec un appareil à circulation, permettant la séparation continue de l'alcool non saturé. Les moyens limités dont nous disposions n'ont pas permis de recourir à un appareil permettant la réalisation de cette condition.

Nous pensons cependant que les résultats obtenus constituent un complément appréciable des connaissances publiées jusqu'ici sur la sélectivité dans l'hydrogénation catalytique de molécules contenant une double liaison et une fonction carbonyle.

AUTEURS CITÉS

- (1) Sabatier P. et Senderens J.-B. : CR. 136 738, 921, 983 (1903).
Sabatier P. et Mailhe : Ann. Chim. Phys. /8/20 344 (10).
- (2) R. E. Dunbar et M. R. Arnold, J. org. Chem. 10 501 (45).
- (3) Beilstein I 273 (131).
- (4) C. 34 II 2518.
- (5) C. 30 II 133.
- (6) C. 23 II 743.
- (7) C. 26 I 1360.
- (8) C. 30 I 1265.
- (9) C. 27 I 1946.
- (10) I. K. Arkin (C. 35 I 1934). J. chem. Ind. Russe 10 59 (34).
- (11) C. 34 II 3920.
- (12) Paul C. 41 I 193.
- (13) C. 32 II 2142.
- (14) C. 39 II 1266.
- (15) C. 31 II 226.
- (16) CR. 220 827 (45).
- (17) Corson et Ipatieff C. 41 II 1818, 1819.
- (18) C. 41 I 4.
- (19) C. 42 I 1970.
- (20) B. 49 1868 (16).
- (21) H. Zeise, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. 46 293 (40).
- (22) Zelinsky et Balandin, Ztschr. phys. chem. 126 267 (27).
- (23) C. 24 I 1737.
- (24) Sabatier et Mailhe, CR. 148 1735 (1909).
- (25) C. 44 I 1428.
- (26) Ullmann, Enzyklopedie, 6 447, 2 718.
- (27) Ind. Eng. Chem. Edit. 32 268 (40).
- (28) B. N. Dolgow (C. 37 I 4086), Chem. J. Ser. A. J. allg. chem. Russe 6 1456 (36).
- (29) Armstrong, Proc. A. 97 259.
- (30) Sabatier, Die Katalyse in der org. Chemie 1924 (1927).
- (31) Hara C. 26 II 2658.
- (32) C. 42 II 1107.
- (33) Frey et Hupke, Ind. Eng. Chem. 25 54 (33).
- (34) C. 31 I 1824.
- (35) C. 36 I 4073.
- (36) C. 43 II 1137.
- (37) C. 39 I 4392.

- (38) C. 40 II 612.
- (39) C. 30 II 1440.
- (40) C. 30 II 1440. Br. Fr. 675 076.
- (41) Lieben, M. 4 10 (1883).
- (42) Szasz, Thèse, Genève 1943.
- (43) H. Adkins, W. A. Lazier J. Am. chem. Soc. 46 2991.
- (44) Lieben, M. 22 289 (1901).
- (45) Armstrong et Hilditch, Proc. 97 A 259 (20).
- (46) Palmer, Proc. 98 A 13 (20).
- (47) Russel et Marshner, J. Phys. Chem. 34 2554 (30).
- (48) Constable, J. chem. Soc. 1927 II 2995.
- (49) C. 36 II 252.
- (50) C. 35 II 642.
- (51) B. 23 289 (1890).
- (52) P. K. Frohlich. J. am. chem. soc. 51 61.
- (53) Ripper M. 21 1079 (1900).
- (54) H. Meyer, Analyse... Springer-Wien 1938, p. 537.
- (55) Dubowitz, Chem.-Ztg. 39 744 (1915).
- (56) Meyer, Analyse... Springer-Wien 1938, p. 809.
- (57) Palmer et Constable, Proc. 107 A 255.
- (58) Kaufmann, Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genussmittel 51 3 (1926).
- (59) H. Adkins, J. Am. chem. Soc. 55 2992 (33).
- (60) R. Adams, J. Am. chem. Soc. 48 477.
- (61) S. Komatsu et K. Mitsui, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 57 586 (38).
- (62) Bøeseken, C. 29 I 837.
- (63) C. 39 II 992.
- (64) C. 35 II 966.
- (65) C. 27 I 1409 et 2879.
- (66) R. E. Dunbar et D. R. Cooper, J. Am. chem. Soc. 58 1053 (36).
- (67) C. 42 II 1107.
- (68) A. Bork, A. A. Balandin, Z. phys. chem. 33 54 B (36).
- (69) Frey et Hupke, Landolt Tabellen, Eg. III c 2611.
- (70) C. 36 I 4073.
- (71) C. 37 I 4086.
- (72) M. I. Uschakow, A. D. Tschinajewa, Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. 41 139 (C. 42 I 2384).
- (74) B. anglais 166 249 (C. 21 IV 1008).
- (75) B. américain 1 576 544 (C. 26 I 3628).
- (76) B. anglais 173 004 (C. 22 IV 943).
- (77) S. Goldschmidt, P. Askenazy et H. Grimm, B. 1934 202.
- (78) Skita et Meyer, B. 45 3579.
- (79) G. W. Cooke et J. M. Culland, J. Am. chem. Soc. 1939 872.
- (80) Michelet, Thèse, Lyon 1932 97 (Grignard, Traité 2 972).
- (81) E. J. Badin, E. Pacsu, J. Am. chem. Soc. 66 1963 (44).
- (82) R. Paul, Bull. /5/41 507.
- (83) Ch. Weizmann, Chem. and Ind. 56 589 (37).
- (84) C. 40 II 748.

- (85) C. 33 I 1684.
- (86) C. 26 II 2658.
- (87) C. 24 II 2819.
- (88) Beilstein I 360 (184).
- (89) C. 42 I 1970.
- (90) B. 69 1050 (36).
- (92) C. 33 I 1684.
- (93) E. Müller, Z. Elektrochem. 27 558 (21).
- (94) M. Kusnezow, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 45 557 (C. 13 II 1377).
- (95) L. A. K. Staveley et C. N. Hinshelwood, J. chem. Soc. London. 1937 1568.
- (96) A. Skita, B. 48 1486 (15).
- (97) W. F. Tuley, R. Adams, J. Am. chem. Soc. 47 3061 (25).
- (98) C. 29 II 1649.
- (99) C. 30 I 3829. E. I. du Pont de Nemours. B. anglais 323 713.
- (100) A. T. Williamson, J. Am. chem. Soc. 53 3270 (31).
- (101) C. 33 I 3498.
- (103) C. 42 I 1739. R. Paul, Bull. /5/8 507 (41).
- (104) C. 36 II 542.
- (105) C. 26 II 859.
- (106) C. 25 II 1506.
- (107) H. Adkins, W. Lazier, J. Am. chem. Soc. 48 1671.
- (108) B. belge 440 089 (C. 42 I 809).
- (109) B. hollandais 56 516 (C. 44 II 1327).
- (110) B. français 869 878 (C. 42 II 1965).
- (111) C. 33 I 3004.
- (112) B. français 740 641.
- (113) B. anglais 479 642.
- (114) Ch. Grundmann, Ang. Chem. 45/46 469 (41).
- (115) J. Sauer et Adkins, J. Am. chem. Soc. 59 1 (37).
- (116) S. Komori, J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. Bind. 41 219 B (38).
- (117) S. Komori, J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. Bind. 42 46 B (39).
- (118) S. Komori, J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. Bind. 42 246 B (39).
- (119) S. Komori, J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. Bind. 43 333 B (40).
- (120) S. Komori, J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. Bind. 43 428 B (40).

